

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑳ Numéro de dépôt: **78400035.8**

⑤① Int. Cl.²: **C01G15/00, C22B58/00,
C22B3/00, B01D11/04**

㉔ Date de dépôt: **27.06.78**

㉓ Priorité: **13.07.77 FR 7721607**

㉑ Demandeur: **RHONE-POULENC INDUSTRIES,
22, avenue Montaigne, F-75008 Paris (FR)**

㉔ Date de publication de la demande: **24.01.79**
Bulletin 79/2

㉒ Inventeur: **Helgorsky, Jacques, 21, rue de la
République, F-95740 - Frepillon (FR)**
Leveque, Alain, 8-10, rue Manin, F-75019 - Paris (FR)

㉕ Etats contractants désignés: **CH DE FR GB**

㉑ Mandataire: **Savina, Jacques et al, RHONE POULENC
Service Brevets Chimie et Polymères
B.P. 753, F-75360 Paris Cedex 08 (FR)**

㉖ **Procédé de récupération du gallium de solutions très basiques par extraction liquide/liquide.**

㉗ La présente invention concerne un perfectionnement au procédé de récupération du gallium de solutions très basiques par extraction liquide/liquide au moyen d'une phase organique constituée principalement d'un solvant et d'hydroxy-8 quinoléine substituée insoluble dans l'eau.

Selon le procédé de réalisation préféré de l'invention, on effectue la phase d'extraction du gallium sous atmosphère d'azote ou d'argon.

Le procédé est particulièrement applicable à la récupération du gallium de lessives d'aluminate de sodium du procédé Bayer.

EP 0 000 457 A1

PROCEDE DE RECUPERATION DU GALLIUM DE SOLUTIONS TRES BASIQUES PAR
EXTRACTION LIQUIDE/LIQUIDE.

5

La présente invention concerne un perfectionnement au procédé d'extraction liquide/liquide du gallium contenu dans des solutions aqueuses basiques, en particulier tel que décrit dans la demande de brevet français n° 2.277.897 et ses additions
10 numéros 2.307.047, 2.307.882 et 2.365.641.

Ces demandes décrivent notamment un procédé de récupération du gallium présent dans des solutions aqueuses alcalines qui contiennent aussi des composés de l'aluminium et du sodium, par extraction liquide/liquide au moyen d'hydroxyquinoléines substituées. Le procédé étant plus particulièrement appliqué à la
15 récupération du gallium des lessives d'aluminate de sodium du procédé Bayer à l'aide d'hydroxy-8 quinoléines. Le procédé de récupération du gallium décrit dans ces demandes comporte une étape d'extraction proprement dite et une étape de régénération
20 du solvant et de récupération du gallium au moyen d'acides forts. Il existe des variantes préférées de mise en oeuvre de ce procédé selon, d'une part, l'acide utilisé et sa concentration dans l'étape de régénération du solvant chargé en gallium et, d'autre part, selon la pureté du gallium que l'on désire recueillir.
25 Selon une première variante, le procédé préféré de récupération du gallium présent dans des solutions aqueuses très basiques contenant aussi des composés de l'aluminium et du sodium comporte les phases suivantes :

- mise en contact de la solution aqueuse avec une hydroxy-
30 quinoléine substituée insoluble dans l'eau en solution dans un solvant organique insoluble dans l'eau pris dans le groupe contenant les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques halogénés

ou non, de telle façon que le gallium et une certaine quantité de sodium et d'aluminium passent de la phase aqueuse dans la phase organique,

- 5 - séparation de la phase organique de la phase aqueuse,
 - mise en contact de la phase organique avec une solution aqueuse diluée d'un acide pour extraire le sodium et l'aluminium de la phase organique, le gallium restant en solution dans ladite phase organique,
- 10 - séparation de la phase organique de la phase aqueuse et mise en contact de la phase organique restante avec une solution aqueuse d'acide plus concentrée afin d'extraire le gallium de la phase organique dans la phase aqueuse,
 - séparation du gallium de la phase aqueuse.
- 15 Les acides utilisés sont de préférence l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique et l'acide nitrique. La concentration de la solution aqueuse diluée d'acide est de préférence comprise entre 0,2 M et 0,5 M . La concentration de la solution aqueuse d'acide plus concentrée est généralement de préférence supérieure à
- 20 1,6 M ; mais, dans le cas où l'on met en oeuvre l'acide chlorhydrique, celle-ci est de préférence comprise entre 1,3 M et 2,2 M et plus spécialement entre 1,6 M et 1,8 M .

Selon une deuxième variante, le procédé préféré de récupération du gallium comporte les phases suivantes :

- 25 - mise en contact de la solution aqueuse avec une hydroxyquinoléine substituée insoluble dans l'eau en solution dans un solvant organique insoluble dans l'eau pris dans le groupe comprenant les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques halogénés ou non de telle façon que le gallium et une certaine quantité de
- 30 sodium et d'aluminium passent de la phase aqueuse dans la phase organique,
 - séparation de la phase organique de la phase aqueuse,
 - mise en contact de la phase organique avec une solution aqueuse concentrée d'un acide capable de complexer le gallium
- 35 sous forme anionique, le gallium restant en solution dans la phase organique, tandis que le sodium et l'aluminium passent dans la phase aqueuse,
 - séparation de la phase organique de la phase aqueuse et mise en contact de la phase organique restante avec une solution
- 40 aqueuse diluée d'acide pour transférer le gallium de la phase

organique dans la phase aqueuse,

- séparation du gallium de la phase aqueuse.

Les acides utilisés sont de préférence l'acide chlorhydrique et
5 l'acide bromhydrique. La concentration de la solution concentrée est de préférence comprise entre 5 M et 8 M et celles de la solution diluée entre 1,3 M et 2,2 M .

Par ailleurs, et selon une troisième variante, si l'on désire un gallium moins purifié, le procédé peut comporter les
10 étapes suivantes :

- mise en contact de la solution aqueuse avec une hydroxyquinoléine substituée insoluble dans l'eau en solution dans un solvant organique insoluble dans l'eau pris dans le groupe comprenant les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques halogénés
15 ou non, de telle façon que le gallium et une certaine quantité de sodium et d'aluminium passent de la phase aqueuse dans la phase organique,

- séparation de la phase organique de la phase aqueuse,
- mise en contact de la phase organique avec une solution
20 aqueuse d'un acide pour extraire le sodium, l'aluminium et le gallium de la phase organique,
- séparation de la phase aqueuse et organique,
- récupération du gallium, du sodium et de l'aluminium.

Les acides utilisés sont de préférence soit de l'acide sulfurique ou l'acide nitrique à une concentration supérieure à
25 1,6 M , soit l'acide chlorhydrique ou l'acide bromhydrique à une concentration comprise entre 1,3 M et 2,2 M .

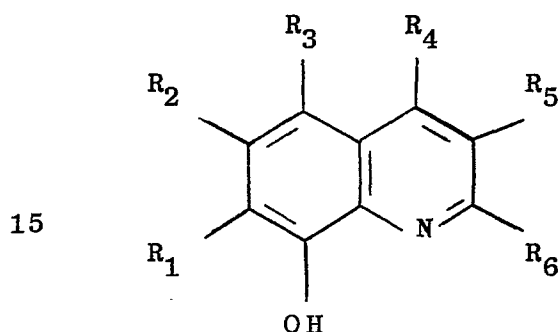
Les solvants organiques mis en oeuvre en particulier dans ces variantes sont les diluants utilisés en extraction liquide/
30 liquide. Ils peuvent être utilisés seuls ou en mélange. Parmi ceux-ci, on peut citer : les composés aliphatiques comme par exemple l'heptane et les coupes pétrolières du type Kérosène ; les composés aromatiques comme par exemple le benzène, le toluène, le xylène et les coupes du type Solvesso (marque déposée par
35 la Société Exxon) et enfin les dérivés halogénés de ces composés comme par exemple le chloroforme et le tétrachlorure de carbone.

De manière connue, dans l'étape d'extraction du gallium décrite dans ces demandes, il peut être avantageux d'ajouter dans la phase organique d'extraction des corps à fonction alcool,
40 tels que les alcools lourds comme le N-décanol et l'isodécanol

et des phénols lourds divers, ainsi que divers autres composés solvatants tels que certains esters phosphoriques comme le tributyl phosphate.

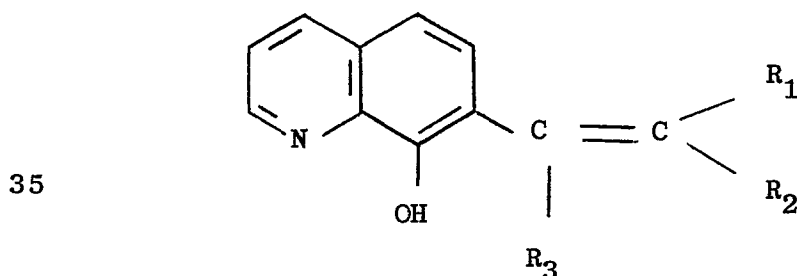
- 5 Les hydroxyquinoléines substituées mises en oeuvre sont celles qui peuvent extraire le gallium par complexation, elles doivent de plus être plus solubles dans la phase organique que dans la phase aqueuse.

Les hydroxyquinoléines substituées convenant sont notamment
10 celles de formule générale



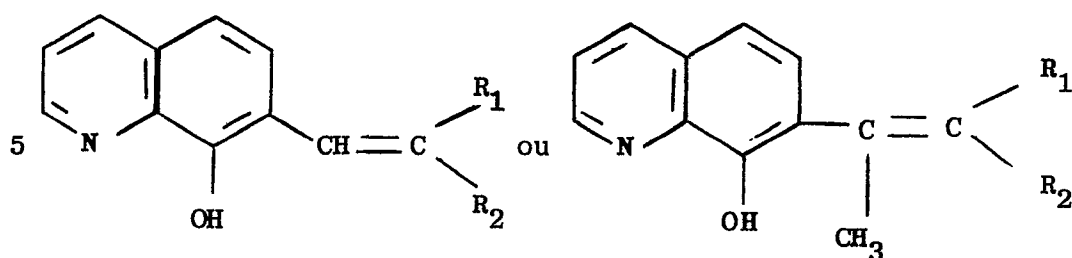
dans laquelle $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6$ identiques ou différents
20 sont choisis parmi le groupe constitué par l'hydrogène, les radicaux substitués ou non alkyles, alcényles, cycloaliphatiques, aromatiques ; $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6$ ne pouvant représenter simultanément H. Parmi ces hydroxyquinoléines substituées, celles convenant particulièrement bien sont notamment les
25 α alcényl hydroxy-8 quinoléines, les β alcényl hydroxy-8 quinoléines et les alkyl hydroxy-8 quinoléines dans lesquelles R_n ($n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$) représente un hydrogène ou un radical alkyle.

Les α alcényl hydroxy-8 quinoléines préférées ont pour formule
30 mule générale

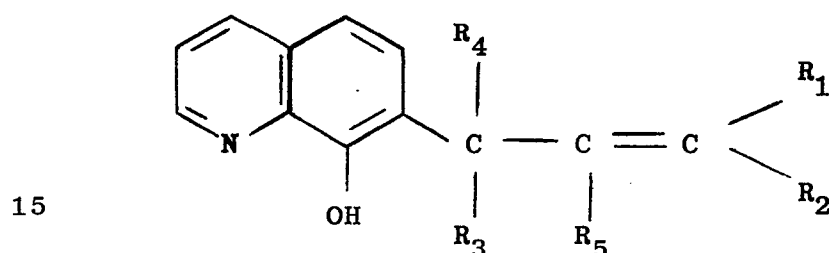


dans laquelle R_1, R_2, R_3 représentent un hydrogène ou un groupement hydrocarboné éventuellement substitué. Parmi celles-ci,
40 on utilisera notamment celles de formule générale

5



Les β alcényl hydroxy-8 quinoléines préférées ont pour
10 formule générale



dans laquelle R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 représentent un hydrogène ou
un groupement hydrocarboné éventuellement substitué.

Les hydroxyquinoléines peuvent être mises en oeuvre seules
ou en mélange.

20 La proportion en hydroxyquinoléine substituée dans la phase
organique n'est pas critique et peut varier dans de larges limi-
tes. Toutefois, une proportion comprise entre 1 et 50 % en
volume rapportée à la phase organique convient généralement,
une proportion comprise entre 6 et 12 % étant économiquement
25 favorable.

Par ailleurs, bien que la température ne soit pas un para-
mètre critique, pour obtenir de bons résultats selon le procédé
décrit dans ces demandes, il est avantageux que l'étape d'extrac-
tion soit effectuée à une température assez élevée pratiquement
30 inférieure à 100°C et, de préférence, comprise entre 50 et 80°C .
On peut ajouter qu'en pratique industrielle, les solutions géné-
ralement traitées sont des solutions d'aluminate du procédé
Bayer et particulièrement les solutions dites "décomposées" qui
ont une température voisine de 50°C . Il se trouve que cette
35 température, bien que moins favorable qu'une température plus
élevée, suffit cependant à assurer des rendements d'extraction
satisfaisants ; de plus, l'étape de régénération du solvant et
de récupération du gallium est effectuée de telle façon que la
phase organique est traitée afin d'en récupérer le gallium par

une solution d'acide à une température inférieure à celle de l'étape d'extraction et de préférence au voisinage de la température ambiante.

- 5 Les solutions très basiques traitées selon le procédé décrit dans ces demandes sont notamment celles dans lesquelles la concentration en OH^- peut aller jusqu'à 13-14 ions g/l. Ainsi, les lessives d'aluminate de sodium du procédé Bayer traitées de préférence selon ce procédé ont généralement des compositions
- 10 correspondant à :

Na_2O	:	100 à 400 g/l
Al_2O_3	:	40 à 150 g/l

les lessives dites "décomposées" ayant généralement des compositions telles que :

15

Na_2O	:	150 à 200 g/l
Al_2O_3	:	70 à 100 g/l

En pratique industrielle, les installations utilisées selon ce procédé se présentent de la manière suivante : dans un premier dispositif d'extraction on envoie la solution d'aluminate de sodium

20 appauvrie en alumine à la suite de sa "décomposition" et la phase organique constituée du complexant choisi, d'un solvant et éventuellement de corps à fonction alcool et autres composés solvatants ; le gallium passe alors pour une fraction importante dans la phase organique, laquelle fraction dépend des débits respectifs des deux liquides. Passent également dans la phase organique,

25 de l'aluminium, du sodium et certaines impuretés. La phase organique ainsi chargée est mise en contact dans un deuxième dispositif d'extraction avec une première solution de régénération constituée par un acide fort dilué ou par un acide fort complexant concentré ce qui dans les deux cas ne laisse pratiquement

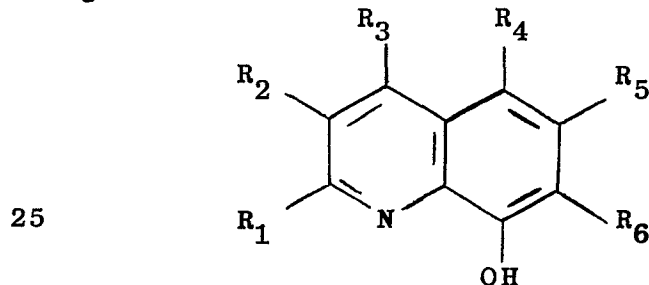
30 dans cette phase organique que le gallium ; cette phase organique est traitée ensuite dans un troisième dispositif d'extraction à contre-courant où elle est mise en contact avec un acide fort aux fins de récupération du gallium, puis subit un lavage à

35 l'eau avant d'être recyclée dans le premier dispositif d'extraction ; la solution acide ayant récupéré le gallium est ensuite traitée afin de parfaire sa purification puis le gallium en est extrait. On peut également envisager un dispositif industriel plus simple mais conduisant à un gallium moins purifié ; un tel

40 type de dispositif comporte un premier appareil d'extraction

comme décrit précédemment à la sortie duquel on effectue dans un deuxième appareil fonctionnant à contre-courant, une seule régénération par une solution d'acide fort, de l'aluminium, du sodium et du gallium contenus dans la phase organique.

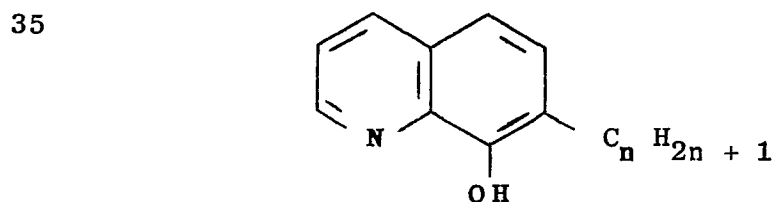
Par ailleurs, selon la demande n° 2.365.641, il a été trouvé que l'utilisation prolongée d'alcényl hydroxy-8 quinoléine dans une unité d'extraction du gallium selon le procédé décrit dans la demande de brevet français n° 2.227.897 et ses deux additions numéros 2.307.047 et 2.307.882 conduit à leur dégradation progressive du fait de la basicité du milieu d'extraction ce qui se traduit par une baisse de leur pouvoir extractant. La demanderesse a été conduite à sélectionner, dans la classe des hydroxyquinoléines substituées, certaines d'entre elles qui s'avèrent présenter une stabilité accrue en milieu très basique et qui conservent les remarquables propriétés extractantes du gallium des lessives d'aluminate de sodium des alcényl hydroxy-8 quinoléines. Ainsi, la demanderesse a proposé dans sa demande numéro 2.365.641 des hydroxyquinoléines substituées choisies parmi le groupe constitué par les hydroxyquinoléines de formule générale :



dans laquelle R_n ($n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$) est un radical alcoyl ou un hydrogène.

30 Le radical alcoyl R_n comporte, dans un mode de réalisation préféré, de 5 à 20 atomes de carbone.

Selon un autre mode de réalisation préféré, le radical R est situé en position 7 sur le cycle hydroxy-8 quinoléine et les produits préférés utilisés répondent à la formule générale :



40 dans laquelle n est de préférence compris entre 5 et 20.

Les hydroxyquinoléines selon ce procédé permettent une extraction presque totale et sans perte au cours du temps du gallium présent dans des solutions aqueuses très basiques et en
5 particulier des lessives d'aluminate de sodium du procédé Bayer.

Poursuivant ses travaux, la demanderesse a trouvé que, bien que la cause essentielle de la dégradation des hydroxy-8 quino-
léines soit la nature très basique du milieu, l'oxydation de ces produits par l'oxygène de l'air conduisait également à une cer-
10 taine dégradation au cours de leur utilisation prolongée ; cette dernière dégradation affectant à des degrés divers les différents types d'hydroxy-8 quinoléines utilisables. La présente invention a pour but d'obvier à cet inconvénient.

La présente invention concerne un procédé d'extraction
15 liquide/liquide du gallium contenu dans des solutions aqueuses basiques caractérisé en ce que, sous atmosphère inerte, on met en contact la solution aqueuse avec une phase organique contenant principalement un solvant organique et au moins une hydroxyquinoléine substituée.

20 L'atmosphère inerte peut être constituée en particulier par une atmosphère d'argon ou d'azote.

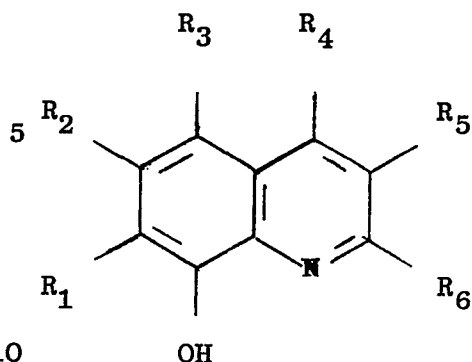
Les différentes modalités de mise en oeuvre du procédé selon l'invention sont celles qui ont été rappelées ci-dessus. Toutes les phases du procédé peuvent être réalisées sous atmosphère
25 inerte étant bien entendu que la phase d'extraction doit l'être obligatoirement.

Bien que les différentes modalités de mise en oeuvre du procédé selon l'invention aient été décrites dans ce qui précède, notamment dans le rappel du procédé décrit dans les demandes
30 de brevets français n° 2.377.897, 2.307.047, 2.307.882, 2.365.641, on en rappelle ci-après certains aspects.

Le solvant organique mis en oeuvre selon le procédé de l'invention est choisi parmi le groupe constitué par les hydrocarbures aromatiques et aliphatiques halogénés ou non ;

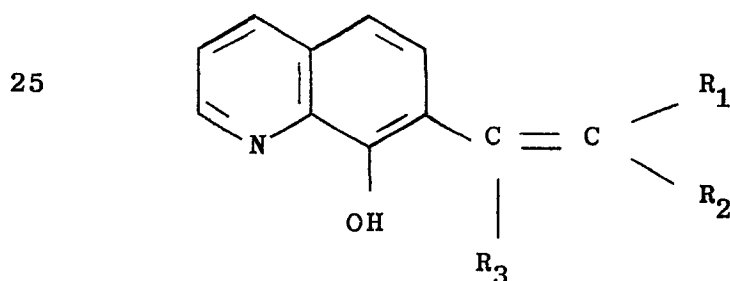
35 L'hydroxyquinoléine substituée mise en oeuvre selon le procédé de l'invention extrait le gallium par complexation et est plus soluble dans la phase organique que dans la phase aqueuse.

Les hydroxyquinoléines substituées convenant sont notamment celles de formule générale

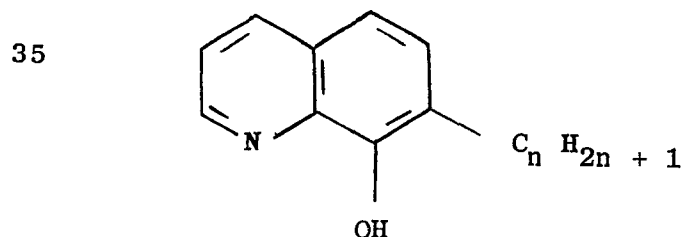


dans laquelle $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6$ identiques ou différents sont choisis parmi le groupe constitué par l'hydrogène, les radicaux substitués ou non alkyles, alcényles, cycloaliphatiques, aromatiques ; $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6$ ne pouvant représenter
 15 simultanément H. Parmi ces hydroxyquinoléines substituées, celles convenant particulièrement bien sont notamment les α alcényl hydroxy-8 quinoléines, les β alcényl hydroxy-8 quinoléines et les alkyl hydroxy-8 quinoléines dans lesquelles
 R_n ($n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$) représente un hydrogène ou un radical
 20 alkyle.

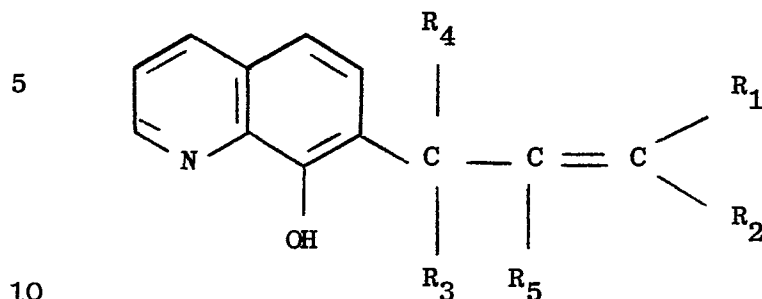
Les α alcényl hydroxy-8 quinoléines préférées ont pour formule générale :



Les alkyl hydroxy-8 quinoléines préférées ont pour formule générale



Les β alcényl hydroxy-8 quinoléines préférées ont pour formule générale



dans laquelle R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 représentent un hydrogène ou un groupement hydrocarboné éventuellement substitué.

Les hydroxyquinoléines peuvent être mises en oeuvre seules 15 ou en mélange.

La proportion en hydroxyquinoléine substituée dans la phase organique n'est pas critique et peut varier dans de larges limites. Toutefois, une proportion comprise entre 1 et 50 % en volume rapportée à la phase organique convient généralement, 20 une proportion comprise entre 6 et 12 % étant économiquement favorable.

Il peut être avantageux d'ajouter dans la phase organique d'extraction un agent modificateur choisi parmi le groupe comprenant les corps à fonction alcool et les esters phosphoriques.

25 La présente invention concerne également un procédé de récupération du gallium contenu dans des solutions aqueuses basiques par extraction liquide/liquide caractérisé en ce que l'on met en contact, sous atmosphère inerte, la solution aqueuse avec une phase organique contenant principalement un solvant 30 organique et au moins une hydroxyquinoléine substituée, on opère la séparation de la phase organique de la phase aqueuse, qu'au moins une fois, d'une part, on met en contact la phase organique avec une solution d'acide fort, et, d'autre part, on sépare la phase organique restante de la phase aqueuse et qu'ensuite 35 on récupère le gallium de la phase aqueuse.

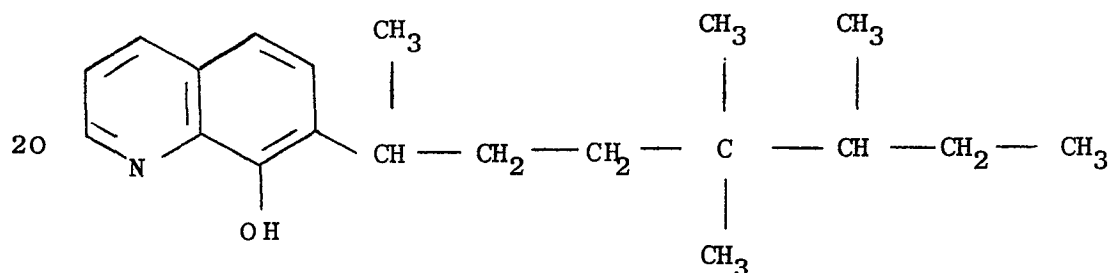
La présente invention concerne également un procédé de récupération du gallium contenu dans des solutions aqueuses basiques par extraction liquide/liquide caractérisé en ce que la séparation de la phase organique de la phase aqueuse, et/ou 40 la mise en contact de la phase organique avec une solution

d'acide fort, et/ou la séparation de la phase organique restante de la phase aqueuse, et/ou la récupération du gallium de la phase aqueuse sont effectuées sous atmosphère inerte.

5 L'acide mis en oeuvre est choisi parmi le groupe comprenant l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide nitrique, l'acide bromhydrique ; sa concentration dans la ou les étapes de régénération du solvant chargé en gallium est celle qui a été relevée ci-dessus pour les différentes variantes de
10 mise en oeuvre du procédé selon les demandes de brevet français numéros 2.227.897, 2.307.047, 2.307.882 et 2.365.641.

L'exemple donné ci-après montre que le fait de travailler sous atmosphère inerte lors de la phase d'extraction du gallium de la lessive Bayer permet de réduire considérablement la perte
15 en hydroxyquinoléine, ce qui améliore notablement l'économie du procédé.

Exemple : l'hydroxyquinoléine de formule :



25 a été soumise à un test d'utilisation lors de la phase d'extraction du gallium.

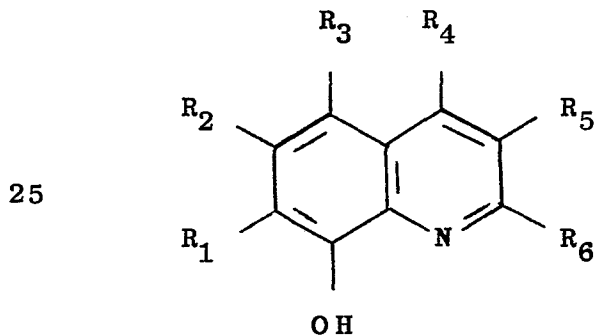
Une lessive Bayer de composition Al_2O_3 : 82 g/l, Na_2O : 185 g/l, Ga : 240 mg/l est agitée avec une phase organique constituée de l'hydroxyquinoléine en solution à 10 % dans un
30 mélange 90-10 kérosène-décanol, l'opération étant effectuée à 50°C à l'air libre ou en atmosphère d'azote. En fonction du temps d'agitation, on analyse par chromatographie en phase gazeuse le titre en hydroxyquinoléine dans la phase organique.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant qui
35 exprime le pourcentage de perte en hydroxyquinoléine.

TEMPS (Heures)	24	100	250	500
à l'air	5 %	20 %	55 %	90 %
sous azote	0 %	2 %	4 %	7 %

REVENDICATIONS

- 5 1) Procédé d'extraction liquide/liquide du gallium contenu dans des solutions aqueuses basiques caractérisé en ce que, sous atmosphère inerte, on met en contact la solution aqueuse avec une phase organique contenant principalement un solvant organique et au moins une hydroxyquinoléine substituée.
- 10 2) Procédé selon la Revendication 1 caractérisé en ce que l'atmosphère inerte est constituée par de l'azote ou de l'argon.
- 3) Procédé selon la Revendication 1 caractérisé en ce que le solvant organique est choisi parmi le groupe constitué par les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques halogénés ou non.
- 15 4) Procédé selon la Revendication 1 caractérisé en ce que l'hydroxyquinoléine substituée extrait le gallium par complexation et est plus soluble dans la phase organique que dans la phase aqueuse.
- 5) Procédé selon la Revendication 4 caractérisé en ce que
- 20 l'hydroxyquinoléine a pour formule

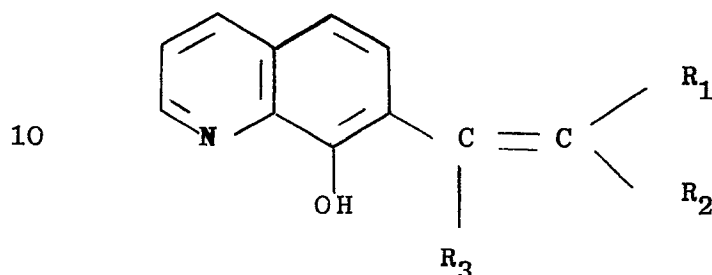


dans laquelle $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6$ identiques ou différents

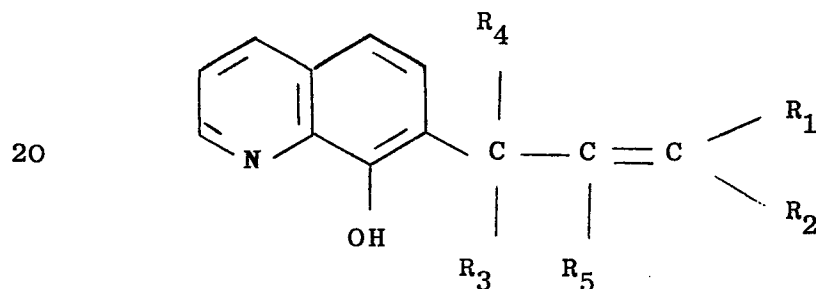
30 sont choisis parmi le groupe constitué par l'hydrogène, les radicaux substitués ou non alkyles, alcényles, cycloaliphati-

ques, aromatiques ; $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6$ ne pouvant représenter simultanément H .

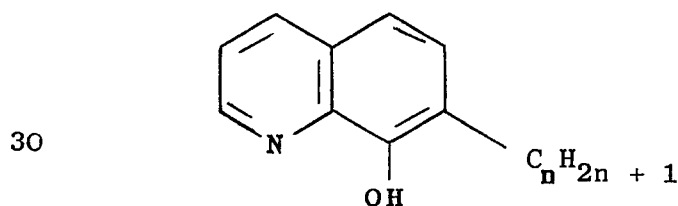
6) Procédé selon la Revendication 5 caractérisé en ce que l'hydroxyquinoléine est choisie parmi le groupe constitué par les α alcényl hydroxy-8 quinoléines de formule générale



dans laquelle R_1, R_2 et R_3 représentent un hydrogène ou un groupement hydrocarboné éventuellement substitué, les β alcényl hydroxy-8 quinoléines de formule



dans laquelle R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 représentent un hydrogène ou un groupement hydrocarboné éventuellement substitué, les alkyl hydroxy-8 quinoléines de formule



7) Procédé selon la Revendication 1 caractérisé en ce que la proportion d'hydroxyquinoléine substituée dans la phase organique est comprise entre 1 et 50 % en volume rapportée à la phase organique.

8) Procédé selon la Revendication 1 caractérisé en ce que l'on ajoute à la phase organique un agent modificateur choisi parmi le groupe comprenant les corps à fonction alcool et les esters phosphoriques.

9) Procédé de récupération du gallium contenu dans des solutions aqueuses basiques par extraction liquide/liquide caractérisé en ce que l'on met en contact, sous atmosphère inerte, 5 la solution aqueuses avec une phase organique contenant principalement un solvant organique et au moins une hydroxyquinoléine substituée, on opère la séparation de la phase organique de la phase aqueuse, d'au moins une fois, d'une part, on met en contact la phase organique avec une solution d'acide fort, et 10 d'autre part, on sépare la phase organique restante de la phase aqueuse et qu'ensuite on récupère le gallium de la phase aqueuse.

10) Procédé selon la Revendication 9 caractérisé en ce que la séparation de la phase organique de la phase aqueuse, et/ou 15 la mise en contact de la phase organique avec une solution d'acide fort, et/ou la séparation de la phase organique restante de la phase aqueuse, et/ou la récupération du gallium de la phase aqueuse sont effectuées sous atmosphère inerte.

11) Procédé selon la Revendication 9 ou 10 caractérisé en 20 ce que l'acide est choisi parmi le groupe comprenant l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide nitrique, l'acide bromhydrique.

12) Le gallium récupéré selon l'une quelconque des revendications 9, 10, 11 .



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0000457

Numéro de la demande

EP 78 40 0035

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. ²)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
	<u>US - A - 3 971 843</u> (J.HELGORSKY) * Revendications 1,3,5,6,11 *	1,3-9, 11,12	C 01 G 15/00 C 22 B 58/00 C 22 B 3/00 B 01 D 11/04
	—		
	<u>AU - A - 448 131</u> (ASHLAND OIL) * Revendication 1; page 3, deuxième paragraphe; page 5, formules III et V; page 8, premier paragraphe; page 10, deuxième paragraphe *	1,3-8	
	—		
A	<u>FR - A - 952 976</u> (COMPAGNIE DES PRODUITS CHIMIQUES)		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. ²)
A	<u>US - A - 3 214 239</u> (W.C.HAZEN et al)		C 22 B 58/00 C 22 B 3/00 C 01 G 15/00 B 01 D 11/04
	—		
			CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES
			X: particulièrement pertinent A: arrière-plan technologique O: divulgation non-écrite P: document intercalaire T: théorie ou principe à la base de l'invention E: demande faisant interférence D: document cité dans la demande L: document cité pour d'autres raisons
			&: membre de la même famille, document correspondant
X	Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications		
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 28-08-1978	Examineur DEVISME