

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑳ Numéro de dépôt: **88400751.9**

⑤① Int. Cl.⁴: **C 25 B 3/04**

㉔ Date de dépôt: **29.03.88**

③① Priorité: **16.04.87 FR 8705428**

④③ Date de publication de la demande:
19.10.88 Bulletin 88/42

⑧④ Etats contractants désignés:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

⑦① Demandeur: **L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE**
75, Quai d'Orsay
F-75321 Paris Cédex 07 (FR)

⑦② Inventeur: **Rignon, Maurice**
Les Jardins de Simplecour Cidex 2029
F-71640 Givry (FR)

Malafosse, Jean
6, place de la Mairie
Epervans F-71380 Saint Marcel (FR)

⑦④ Mandataire: **Bouton Neuvy, Lillane et al**
L'Air liquide, Société Anonyme pour L'Etude et L'Exploitation des Procédés Georges Claude 75, Quai d'Orsay
F-75321 Paris Cédex 07 (FR)

⑤④ **Procédé d'électro-réduction de dérivés nitrés aliphatiques.**

⑤⑦ L'invention concerne la réduction de dérivés nitrés aliphatiques.

Selon le procédé, l'électro-réduction chimique est conduite sur une cathode bimétallique constituée d'un métal support le cuivre et d'un élément actif le zinc ou le cadmium.

Application du procédé à la fabrication d'amino-alcools.

Description

PROCEDE D'ELECTRO-REDUCTION DE DERIVES NITRES ALIPHATIQUES

La présente invention concerne un procédé d'électro-réduction de dérivés nitrés.

On connaît la réduction du groupement -NO₂ par le couple Fe-Fe⁺⁺ en milieu acide sulfurique ou acétique, mais le poids de réactif mis en oeuvre est d'environ trois fois celui du dérivé nitré à réduire ; il en résulte une grande quantité de résidu solide à éliminer et il est nécessaire de rectifier la phase liquide contenant l'amine pour obtenir un produit pur ; le rendement est de l'ordre de 80%.

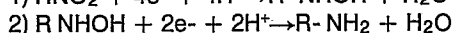
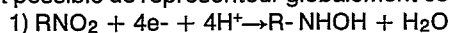
On peut aussi faire une hydrogénation catalytique, par exemple sur nickel de Raney en milieu méthanol sous 6 MPa à 40-45°C.

Dans ce cas aussi, le rendement ne dépasse pas 80% ; les réactions secondaires sont nombreuses entraînant la formation d'amines légères et de résidu lourd qu'il faut séparer de l'amino-alcool recherché, par plusieurs rectifications successives qui entraînent un investissement et une consommation d'énergie importante ; en outre, on ne peut éviter la formation de dérivé N-CH₃ qui est ensuite difficilement séparé du dérivé amino recherché.

Un procédé de réduction électrochimique a déjà été décrit dans la brevet US 2.485.982 selon lequel on opère en solution aqueuse chlorhydrique ou sulfurique dans une cellule électrochimique munie d'un diaphragme poreux en porcelaine ; on obtient une solution aqueuse de chlorhydrate ou de sulfate d'amino-alcool qu'il faut ensuite neutraliser et/ou précipiter pour obtenir l'amine ; outre le dérivé matière première, on consomme l'acide et les réactifs de neutralisation ou de précipitation qu'il convient ensuite de rejeter dans l'environnement.

Dans la demande de brevet d'invention F 2.577.242 la déposante a décrit un procédé de réduction de nitro-alcools en amino-alcools dans une cellule à diaphragme dans laquelle les compartiments anodiques et cathodiques sont séparés par une membrane échangeur de cations ; le catholyte est constitué par une solution aqueuse sulfurique de nitro-alcool et l'anolyte par une solution d'acide sulfurique dilué.

Il est possible de représenter globalement cette transformation par deux réactions :



La réaction (1) s'effectue à un potentiel électrochimique négatif voisin de -0,8 volts. Elle peut donc être mise en oeuvre sur un grand nombre de matériaux à faible surtension d'hydrogène tels que l'acier inoxydable, le cuivre, le nickel.

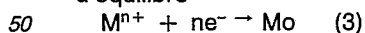
La réaction (2) au contraire exige un potentiel voisin ou supérieur à -1,5 volts ; on ne peut la réaliser que sur les matériaux à forte surtension d'oxygène afin de privilégier la réduction du groupement -NHOH, vis à vis de celle du proton. Le choix du matériau est alors limité à quatre ou cinq métaux tels le mercure, le plomb, le zinc, le cadmium, l'étain ou des matériaux à base de carbone tels que le graphite et le carbone vitreux.

Il a été obtenu de bons résultats sur le plomb et sur des amalgames de mercure, sur cuivre, nickel, et plomb. Mais ce procédé présente divers inconvénients. On a constaté qu'il n'était pas possible d'éviter totalement la corrosion de la cathode, ce qui a pour conséquence de contaminer l'amino-alcool obtenu par des traces de cations toxiques, mercure ou plomb. De plus, on a observé une désactivation de la surface cathodique ; dans le meilleur des cas, cette désactivation se produit après quelques dizaines d'heures de fonctionnement et rend ainsi le procédé impropre à une exploitation industrielle.

Il a été recherché un procédé de réduction électrochimique de dérivés nitrés du type nitroalcools, selon lequel les réactions chimiques correspondantes sont mises en oeuvre sur une cathode métallique, plongée dans le catholyte qui est une solution ou une émulsion sulfurique aqueuse ou aquo-alcoolique du dérivé nitro-alcool.

La cathode est constituée d'un métal support et d'un élément actif qui, selon le potentiel de la surface du métal support sera soit en solution sous forme de cation, soit réduit en métal constituant un dépôt métallique sur le métal support.

Le choix du métal support est assez large ; il sera fait parmi les éléments pour lesquels le potentiel d'équilibre



est nettement moins électro-négatif que le potentiel de la réaction (1) garantissant ainsi l'inaltérabilité du métal support ; en outre le métal support sera doué d'une conductibilité électrique élevée ; le cuivre et le nickel sont particulièrement bien adaptés.

L'élément actif sera choisi parmi les éléments pour lesquels le potentiel d'équilibre de la réaction (3) est compris entre les potentiels des réactions (1) et (2) ; en outre, quand l'élément actif est à l'état Mo, il faut que la surface métallique ainsi réalisée soit telle que la surtension d'hydrogène y soit la plus élevée possible de façon que la réaction (2) y soit privilégiée vis à vis de la réduction du proton ; enfin, l'élément actif, à l'état (Mⁿ⁺) doit être soluble dans le catholyte.

Le zinc et le cadmium sont des éléments bien adaptés à cette utilisation.

On choisira de préférence le zinc à cause de la faible toxicité du cation Zn⁺⁺.

Selon l'invention, le procédé de réduction électrochimique de dérivés nitrés aliphatiques est mis en oeuvre avec réactivation de la cathode. L'élément actif possède la propriété de changer d'état selon le potentiel du métal support, et d'être soit sous forme de cation en solution dans le catholyte soit sous forme de dépôt

métallique sur le métal support de telle sorte que ces transformations étant obtenues simultanément aux réactions successives de réduction du dérivé nitré, elles entraînent à chaque opération, un renouvellement complet de la surface électro-active à forte surtension d'hydrogène.

L'électro-déposition de l'élément actif sur le métal support s'effectue dans de bonnes conditions quand la quantité de cation métallique présente dans une opération est comprise entre 1 et 10 millimoles par dm^2 de cathode, de préférence 2 à 6 millimoles.

La mise en oeuvre de l'invention peut être réalisée de la façon suivant donnée à titre d'exemple.

On utilise une cellule à deux compartiments séparés.

Dans la première opération d'électrolyse, on plonge une cathode en cuivre dans une solution aqueuse sulfurique de nitroalcool dans laquelle on a ajouté une petite quantité de sels solubles de zinc (Zn^{++}), cadmium (Cd^{++}) ; on établit et on maintient entre les deux électrodes un courant électrique tel que les réactions de réduction du groupement $-\text{NO}_2$ s'effectuent à une vitesse suffisante ; la cathode du cuivre prend alors un potentiel qui s'élève progressivement avec l'évolution de l'électro-réduction organique en $-\text{NHOH}$ puis $-\text{NH}_2$ jusqu'à une valeur plus électronégative que le potentiel de l'équilibre (3) ; le cation est alors réduit et se transforme en dépôt métallique en constituant sur le cuivre une surface à forte surtension d'hydrogène sur laquelle la réduction du proton sera inhibée au profit de la transformation en amine du groupement hydroxyl amine. Quand la réduction en amine est complètement terminée, on arrête le passage du courant ; on vidange le catholyte ; on le remplace par une nouvelle charge de solution sulfurique de dérivé nitré et on rétablit le passage du courant avec une intensité convenable ; au début de cette seconde opération, l'élément actif va passer en solution sous forme Zn^{++} ou Cd^{++} pour se redéposer à nouveau quand le potentiel de cathode aura atteint une valeur plus électronégative que le potentiel de l'équilibre (3).

Ces alternances de mises en solution et dépôts électrochimiques entraînent, à chaque opération, un renouvellement complet de la surface électroactive qui, ainsi, conserve indéfiniment et intégralement son efficacité.

Le même résultat est obtenu si, dans l'opération initiale, on utilise comme cathode une plaque de cuivre ou de nickel préalablement galvanisée ou cadmiée ; le dépôt métallique passe en solution sous forme de cations Zn^{++} ou Cd^{++} au début de l'opération puis le cation en solution est réduit on dépôt métallique simultanément à la transformation de l'hydroxyl amine en amine.

La description de la transformation d'un dérivé nitré en dérivé aminé par l'intermédiaire des deux réactions successives (1 et 2) précitées semble pouvoir être considérée comme trop schématique. Il est généralement admis que la réaction (1) peut facilement être mise en oeuvre dans des conditions telles que le rendement du courant (rendement faradique RF) soit très élevé ($\text{RF} = 95-100\%$) ; et, dès que l'on fait réagir 4 F (faraday) par mole de dérivé nitré, la réduction devient moins aisée et l'efficacité instantanée du courant est fortement abaissée, de telle sorte que le rendement faradique global diminue d'autant plus rapidement que la quantité d'électricité efficace se rapproche de 6 F/mole correspondant à une conversion totale du dérivé nitré en fonction amine.

Or, en opérant avec des matériaux de cathode à forte surtension d'hydrogène, notamment sur des cathodes cuivre-zinc ou cuivre-cadmium ci-dessus décrites, avec le milieu cathodique soumis à l'électrolyse ayant une composition telle que le rapport d'acidité H^+/RX ($\text{RX} = \text{R-NO}_2 + \text{R-NHOH} + \text{R-NH}_2$) soit convenablement choisi, il a été constaté qu'il y a superposition des deux réactions d'électro-réduction organique et que la fonction amine apparaît bien avant que tout le dérivé nitré soit complètement transformé en hydroxylamine.

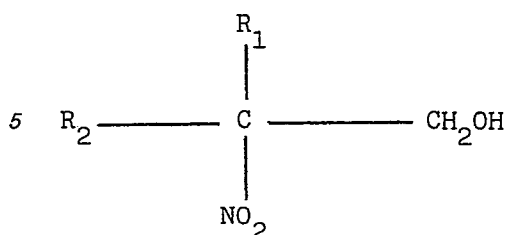
Sur les cathodes Cu-Zn ou Cu-Cd, on constate qu'on peut obtenir un rendement faradique très élevé, voisin de 95-100% jusqu'à ce que la quantité de courant efficace soit de l'ordre de 5,2 - 5,8 F par mole de R-NO_2 initial ; ensuite l'efficacité instantanée du courant diminue rapidement ; on peut attribuer cela à la dilution de plus en plus élevée des molécules restant à réduire.

L'efficacité du courant est étroitement liée à l'acidité du milieu défini par le rapport molaire H^+/RX ($\text{RX} = \text{R-NO}_2 + \text{R-NHOH} + \text{R-NH}_2$) celui-ci doit être maintenu dans l'intervalle 1 à 1,5, de préférence rester voisin de 1,1 ; il faut veiller à ce qu'il reste constant pendant toute la durée de l'opération, en particulier à la fin de celle-ci.

La température du catholyte peut être comprise entre 10 et 100°C, de préférence entre 20 et 60 °C.

La densité du courant cathodique optimale n'est pas très liée à la transformation mise en oeuvre ; elle sera choisie pour obtenir la productivité maximale de l'appareil, compte tenu de la densité de courant maximum, supportable sans détérioration par la membrane et de la consommation unitaire d'énergie, laquelle dépend pour une large part de la structure géométrique de la cellule.

Le procédé est applicable aux dérivés nitrés, en particulier aux nitro-alcools représentés par la formule :



dans laquelle R_1 et R_2 ensemble ou séparément sont l'hydrogène, un radical hydroxylalcoyle, tel que hydroxyméthyle, ou un radical alcoyle linéaire ou ramifié, en particulier, méthyle, éthyle, propyle ou contenant un nombre d'atomes de carbone supérieur à trois.

Parmi ces produits, on trouve les dérivés nitrés conduisant à des alcanol-amines industriellement importants tels que l'amino-2 méthyl-2 propanol-1 ; l'amino-2 méthyl-2 propane diol-1,3, l'amino-2 éthyl-2 propane diol-1,3, le tris (hydroxyméthyl) aminométhane, l'amino-2 butanol -1.

Il est donné ci-après des exemples qui illustrent l'invention à titre non limitatif.

Exemples 1 à 3.

Ces trois exemples ont pour objet la réduction du tris (hydroxyméthyl) nitrométhane en dérivé aminé correspondant.

On utilise une cellule comportant trois compartiments parallélépipédiques séparés par deux cloisons composées d'une membrane échangeur de cations de type sulfonique vendue sous la marque "Ionac 3470" (Société Ionac), constituée d'un support en polypropylène et de sites échangeurs de cations, on place la cathode dans le compartiment central et deux anodes constituées de plaque en titane ruthénié dans les compartiments anodiques externes.

L'anolyte est une solution d'acide sulfurique à 20%. On opère à intensité constante correspondant à une densité de courant cathodique de 10 A/dm² (ampères par décimètre carré). La charge de matière à réduire est de 150 millimoles de dérivé nitré. L'anolyte est stationnaire, tandis que le catholyte est recyclé, pendant toute la durée de l'essai, sur un circuit externe constitué d'une pompe péristaltique et d'un échangeur en verre permettant le conditionnement thermique du catholyte. La température du catholyte est maintenue entre 20 et 30 °C pendant la première étape dans laquelle il reçoit une quantité d'électricité efficace de 4 M/mole ; ensuite elle est élevée à 60°C.

On suit l'avancement de la réaction par analyse potentiométrique du catholyte qui mesure les teneurs en H⁺, R-NHOH, R-NH₂ ; un dosage pH métrique semi-quantitatif permet de constater la présence ou la disparition ou dérivé nitré.

On arrête l'opération quand il ne reste plus ni hydroxylamine et, à fortiori, ni dérivé nitré dans la solution.

Selon la technique décrite dans la demande de brevet F 2.577.242, on peut ensuite traiter la solution de catholyte par électro-électrodialyse puis évaporer à sec et obtenir ainsi l'amino-alcool pur.

Le bilan matière établi sur le catholyte en fin d'électrolyse fait apparaître une légère perte en matière organique dosable par potentiométrie. En tenant compte de cette perte, on calcule le rendement chimique de conversion de R-NO₂ en R-NH₂ et on obtient des valeurs variant entre 94-98 %.

La cathode est une plaque de cuivre : sa surface utile est de 80 cm² ; la tension interpolaire varie entre 3 et 5 volts.

Dans le tableau I ci-dessous, on donne les résultats obtenus :

TABLEAU I

: ESSAIS	: 1	: 2	: 3	: 5
: CATHODE	: Cd/Cu	: Cu + Cd	: Cu + Zn	:
: POTENTIELS CATHODE	:	:	:	:
: (par rapport à ECS)	: - 0,57 V	: - 0,59 V	: - 0,54 V	: 10
: initial	:	:	:	:
: à 4 F	: - 0,75	: - 0,75 V	: - 0,75 V	:
: final	: - 1,45 V	: - 1,34 V	: - 1,3 V	: 15
: EFFICACITE DU COURANT	: 78,8 %	: 77,4 %	: 79,4 %	:
: RENDEMENT CHIMIQUE	: 94,2 %	: 94,3 %	: 94,3 %	:
: ENERGIE CONSOMMEE	: 7,5	: 6,9	: 7,2	: 20
: kwh/kg	:	:	:	:

25

30

Pour l'essai 1, la cathode est une plaque de cuivre cadmié par les procédés classiques de galvanoplastie.

Dans l'essai 2, on utilise une plaque de cuivre neuve et on rajoute en solution dans le catholyte, dès le début de l'opération, 1 g de Cd^{++} sous forme de sulfate de cadmium préalablement dissous : en fin d'opération, on constate que la plaque de cuivre est recouverte d'un dépôt gris de cadmium métallique mais assez irrégulier et peu adhérent.

35

Dans l'essai 3, on opère comme dans l'essai 2 en remplaçant le sulfate de cadmium par du sulfate de zinc, et on introduit ainsi 580 mg de Zn^{++} ; en fin d'opération, la plaque de cuivre est recouverte d'un dépôt de zinc d'aspect plus régulier, et plus adhérent que celui de cadmium.

40

Exemple 4.

Dans un autre essai dans lequel la cathode est une plaque de cuivre préalablement cadmiée, on arrête l'électrolyte périodiquement et on examine la cathode ; au premier examen, effectué quand le courant utilisé est d'environ 3 F/mole, la cathode a retrouvé la couleur rouge caractéristique du cuivre sur presque toute sa surface ; après 4 F/mole, elle a repris un aspect gris uniforme caractéristique d'un dépôt de cadmium.

45

Exemple 5 à 8.

On utilise une cellule de laboratoire, type "filtre presse" à 5 compartiments constituée de deux compartiments cathodiques et trois compartiments anodiques séparés par des diaphragmes en membranes échangeur de cations de marque "IONAC 3470" ; les compartiments anodiques et cathodiques sont reliés respectivement à des dispositifs de recyclage et de conditionnement thermique des solutions (pompe péristaltique, échangeur en verre et récipient tampon en verre).

50

La surface cathodique totale est de 4 dm² ; elle est constituée de deux plaques de cuivre de 1 mm d'épaisseur, glissées dans chacun des compartiments cathodiques ; les anodes sont en titane platiné.

55

L'anolyte est une solution aqueuse sulfurique à 18 %. Le nitroalcool utilisé est le nitro-2-méthyl-2-propanediol 1-3.

On opère en maintenant la tension interpolaire entre 4 et 5,5 volts ; la densité de courant cathodique varie entre 40 A/dm² (début de l'opération) et 15 A/dm² (fin de l'opération) ; le tableau II ci-dessous donne les autres conditions opératoires et les résultats obtenus ; on y indique la densité de courant moyenne (J_c)

60

65

TABLEAU II

5	: EXEMPLES	: 5	: 6	: 7	: 8	:	:
	:	:	:	:	:	:	:
	: (R-NO ₂)	: 3,25	: 3,4	: 3,5	: 3,7	: mole/kg	:
10	: H ⁺ /RX	: 1,2	: 1,3	: 1,15	: 1,1	:	:
	: Zn ⁺⁺ /dm ²	: 2,5	: 2,4	: 6,5	: 6,5	: millimole dm ² de	:
	:	:	:	:	:	: cathode	:
15	: Jc	: 22	: 22	: 20,5	: 19,5	: A dm ²	:
	: Tension mini	: 4	: 4,25	: 4,25	: 4,4	: volts	:
	: maxi	: 5	: 5	: 5,4	: 5,3	:	:
20	: RC	: 99,2	: 99,2	: 98,8	: 99	: rendement chimique	:
	:	:	:	:	:	: molaire	:
	: Av final	: 6	: 5,97	: 5,99	: 5,99	: avancement final	:
25	:	:	:	:	:	: F mole	:
	:	:	:	:	:	:	:

30

	: RF	: 70	: 60	: 75	: 78	: rendement faradique:	:
35	:	:	:	:	:	: global	:
	: Av (RF>95%)	:	: 5	: 5,65	: 5,8	:	:
	: (R-NH ₂)	: 183,5	: 172	: 220,6	: 239	: g par kg solution	:
40	: (R-NHOH)	: 1,6	: 6,7	: 1,9	: 3	: " "	:
	: W	: 10,6	: 12,5	: 10	: 9,6	: kwh/kg	:
	:	:	:	:	:	: (énergie consommée):	:

45

50 L'essai 6 a été effectué après l'essai 5 sans ajout de Zn⁺⁺, la concentration donnée dans le tableau résultant d'un dosage à posteriori par décapage et analyse chimique en fin de l'essai 6 ; de même pour l'essai 7 par rapport à l'essai 8.

Dans ce tableau (Av final) signifie avancement de la réaction au moment de l'arrêt de l'opération, c'est à dire la quantité de courant efficace exprimé en Faradays par mole de produit mis en oeuvre.

55 Av (RF > 95%) est l'avancement de la réaction exprimée dans la même unité, qui a été atteint avant que le rendement faradique global ne devienne inférieur à 95 %.

Ces résultats montrent clairement l'effet de l'acidité, l'exemple 8 avec H⁺/RX = 1,1 donnant de meilleur résultat que l'exemple 6 pour lequel H⁺/RX = 1,3.

60 Exemple 9.

Dans la même cellule, on traite un produit de formylation du nitropropane et contenant principalement du nitro-2-butanol-1 mais aussi du nitropropane et du nitro-2-éthyl 2 propanediol 1-3. Les résultats ci-dessous sont donnés par rapport à un poids moléculaire moyen de dérivé nitré déduit de l'analyse type suivante :

65 Nitrobutanol 86 %
Nitroéthylpropanediol 11 %

Nitropropane 1 ‰

H₂O 1,5 ‰

On traite une solution aqueuse sulfurique contenant 3,9 moles/kg de dérivé nitré et un excès d'acide tel que le rapport molaire H⁺/RX = 1,15 ; la quantité en Zn⁺⁺, après mise en solution électrochimique, exprimée en mM (millimole) par dm² de surface cathodique est de 5,8 ; la densité de courant cathodique moyenne est de 20,7 A/dm². La tension interpolaire varie pendant l'opération entre 5 et 5,7 volts. Ces conditions opératoires permettent d'obtenir un rendement chimique molaire de 96,8 ‰ et un rendement faradique global de 63 ‰ pour un taux d'avancement en fin d'opération de 5,95 F/mole, ce qui correspond à la composition finale suivante de catholyte :

(R-NH₂) = 171,5 g/kg (R-NHOH) = 6,5 g/kg

La consommation d'énergie est de 14,5 kWh.kg.

Le taux d'avancement, atteint avant que le rendement en courant ne devienne inférieur à 95 ‰, est de 4,8 F/mole.

Revendications

1. Procédé de réduction électrochimique de dérivés nitrés aliphatiques, selon lequel l'électroréduction est conduite sur une cathode bimétallique constituée d'un métal support et d'un élément actif, le métal support étant choisi parmi les métaux bons conducteurs électriques, inattaquables dans le milieu réactionnel, caractérisé en ce que le métal support est le cuivre et l'élément actif est le zinc ou le cadmium.

2. Procédé de réduction électrochimique de dérivés nitrés aliphatiques selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'élément actif est le zinc.

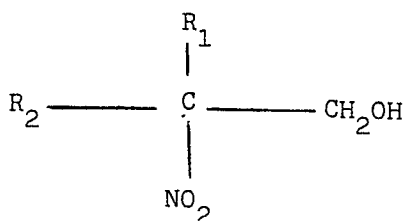
3. Procédé de réduction électrochimique de dérivés nitrés aliphatiques selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le catholyte est une solution acide aqueuse ou aquo-alcoolique du dérivé nitré aliphatique.

4. Procédé de réduction électrochimique de dérivés nitrés aliphatiques selon une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la quantité de cation métallique présente au commencement de l'opération d'électro-réduction organique est comprise entre 1 et 10 millimoles pour dm² de cathode active, de préférence 2 à 6 millimoles.

5. Procédé de réduction électrochimique de dérivés nitrés aliphatiques selon une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'acidité du catholyte est telle que le rapport molaire H⁺/RX (RX = RNO₂ + R-NHOH + R-NH₂) soit compris entre 1 et 1,5, de préférence voisin de 1,1.

6. Procédé de réduction électrochimique de dérivés nitrés aliphatiques selon une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la température du catholyte est comprise entre 10 et 100 °C, de préférence entre 20 et 60 °C.

7. Procédé de réduction électrochimique de dérivés nitrés aliphatiques selon une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le dérivé nitré est un nitro-alcool représenté par la formule :



dans laquelle R₁ et R₂ ensemble ou séparément sont l'hydrogène, un radical hydroxylalcoyle, un radical alcoyle linéaire ou ramifié.

8. Application du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 à la fabrication d'amino-alcools tels que l'amino-2 méthyl-2 propanol-1 ; l'amino-2 méthyl-2 propanediol-1,3 ; l'amino-2 butanol-1, l'amino-2 éthyl-2 propanediol-1,3 ; le tris (hydroxyméthyl) aminométhane.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 88 40 0751

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
A	FR-A-1 185 024 (MILES LABORATORIES) * Page 2, colonne de gauche, lignes 15-45; page 2, colonne de droite, lignes 1-27 *	1	C 25 B 3/04
D,A	EP-A-0 198 722 (L'AIR LIQUIDE) * En entier *	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			C 25 B 3
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 01-07-1988	Examineur GROSEILLER PH.A.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			