



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1012200A5

NUMERO DE DEPOT : 09700804

Classif. Internat. : C10G

Date de délivrance le : 04 Juillet 2000

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 06 Octobre 1997 à 24H00 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : STONE AND WEBSTER ENGINEERING CORPORATION
Summer Street 245, BOSTON MA 02107(ETATS-UNIS D'AMERIQUE)

représenté(e)(s) par : COLENS Alain, BUREAU COLENS S.P.R.L., Rue Frans Merjay 21, -
B 1050 Bruxelles.

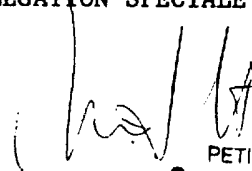
un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE D'ELIMINATION DU BUTADIENE DANS DES UNITES D'ETHYLENE AVEC DES SYSTEMES D'HYDROGENATION DE TETE.

INVENTEUR(S) : Whitney Mark, 1411 Oak Stream drive, Houston, TX 77043 (US)

PRIORITE(S) 08.10.96 US USA 727146

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 04 Juillet 2000
PAR DELEGATION SPECIALE :


PETIT M.
Conseiller adjoint

Procédé d'élimination du butadiène dans des unités d'éthylène avec des systèmes d'hydrogénation de tête

5 DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention concerne un procédé d'élimination du butadiène et d'hydrocarbures plus lourds, à partir d'un flux gazeux de gaz craqué, avant l'entrée dans un
10 hydrogénéateur de tête dans une installation de production d'oléfines.

ARRIERE-PLAN DE L'INVENTION

15 Afin de récupérer les monoléfines légères, de l'éthylène, du propylène et des butènes d'un flux de gaz de processus contenant d'autres constituants hydrocarbonés, tel un gaz craqué, l'art antérieur fait typiquement appel à des rectifications à plusieurs étages ou à des trains de
20 condenseurs cryogéniques. Les brevets des Etats-Unis No 4.900.347 et 5.035.732 (Mc Cue Jr. et al et Mc Cue respectivement) divulguent des procédé particulièrement appréciés. En général ces procédés tombent dans deux catégories, l'une connue sous la dénomination procédé de
25 tête, l'autre connue comme "procédé de queue" ou de fin. Dans le procédé de tête, le flux complet contenant aussi bien les composants légers que les composants lourds s'étendant de l'hydrogène jusqu'aux composés en C₅ et plus lourds est traité sur un lit fixe d'un catalyseur
30 d'hydrogénation sélectif. Le catalyseur est prévu pour effectuer l'élimination complète de l'acétylène simple et l'élimination de la majorité du méthylacétylène et du propadiène s'il y en a. La majorité du butadiène et des

diènes sont aussi hydrogénés. La récupération du butadiène et des diènes plus lourds en amont du système de réacteur est importante étant donné leur valeur commerciale et leur tendance à encrasser le processus d'hydrogénation lorsque les composés plus lourds restent dans le flux de processus.

Dans le procédé de queue, l'ensemble du flux est d'abord fractionné, puis les acétylènes sont éliminés des flux individuels concentrés en faisant réagir ces alcynes avec de l'hydrogène sur des catalyseurs sélectifs d'hydrogénation. Pareil procédé augmente le coût en capital et est consommateur d'énergie.

Auparavant, de nombreuses méthodes ont été utilisées pour surmonter les désavantages de ces procédés. Par exemple un système de distillation peut être utilisé en amont d'un réacteur d'hydrogénation de tête. Cependant, la tour de distillation doit fonctionner comme un dé-éthaniseur ou un dé-propaniseur partiel de façon à fournir assez de composés en C₃ dans les produits de bas de colonne pour diminuer le point d'ébullition des composés résiduels en dessous de la température où les composés en C₄ et les diènes plus lourds polymérisent et encrassent la tour rebouilleur. Cela requiert une tour de dimension importante, coûteuse à cause de la haute pression et de sa conception pour basse température, et consommatrice d'énergie.

Une autre méthode qui a été utilisée consiste à refroidir suffisamment le flux à haute pression avant le réacteur de façon

à condenser la majorité du butadiène et des hydrocarbures plus lourds. Le liquide est alors distillé à basse pression (afin d'éviter la polymérisation et l'encrassement) pour fournir un liquide contenant du C₃ et des composés plus lourds. Cependant, les vapeurs de tête de la tour, qui contiennent de larges quantités de composés hydrocarbure légers, doivent être recyclées dans le compresseur de gaz craqué.

Encore une autre méthode utilisée dans l'art antérieur consiste à employer un système d'hydrogénation d'acétylène de queue avec un dé-éthaniseur. Cette méthode élimine le butadiène avant le réacteur d'hydrogénation et avec des recyclages appropriés et des conditions opératoires du dé-éthaniseur, évite la polymérisation des C₄ et des diènes plus lourds. Cependant, pareil procédé nécessite de grandes quantités d'énergie pour récupérer l'hydrogène, pour la purification et la dé-éthanisation. Les systèmes de réacteur de queue requièrent typiquement de fréquentes régénérations pour maintenir la sélectivité et minimiser le danger potentiel d'emballement des réactions.

Par contre, un hydrogénateur de tête permet des conditions de fonctionnement plus froides car les gaz sont grandement dilués par la présence d'hydrogène et de méthane. Le réacteur de tête permet également d'utiliser l'hydrogène du flux de processus pour l'hydrogénation, minimise l'encrassement du catalyseur de manière telle que de fréquentes régénérations sur site du catalyseur n'est pas obligatoire, minimise la production d'huile

verte, et fournit un gain d'éthylène et de propylène à travers le réacteur de telle sorte que la production de l'installation en est augmentée.

5 L'utilisation d'un réacteur de tête et d'un dé-propaniseur ou dé-éthaniseur comme colonne de tête s'est révélée fournir une plus grande stabilité et flexibilité pour le fonctionnement d'une installation de production d'éthylène, voir Mc Cue, Jr. brevet des
10 Etats-Unis No 5.414.170, de telle manière qu'il peut être utilisé avec une variété de produits de départ, de l'éthane et du propane jusqu'à l'huile gazeuse atmosphérique et le système est moins sujet aux arrêts et aux changements de composition résultant du
15 fonctionnement cyclique des fours à pyrolyse.

De ce fait, un système permettant une élimination économique du butadiène et des diènes plus lourds, d'un flux de gaz craqué avant l'hydrogénation dans une unité
20 de production d'oléfine, représenterait un progrès considérable de l'état de la technique. Dans ce but, le présent inventeur a développé un système d'élimination du butadiène et de diènes plus lourds pour les unités de production d'éthylène avec des systèmes d'hydrogénation
25 de tête. Le butadiène récupérable par ce procédé d'élimination a, dans de nombreuses applications, une valeur économique plus grande que les mono-oléfines et peut être transformé en une variété de composés pétrochimiques tels que, à titre non limitatif, les
30 caoutchoucs butyliques, l'hexaméthylène diamine, l'acide adipique, le 1,4-butanediol, le sulfolane et le chloroprène.

RESUME DE L'INVENTION

Un des buts de la présente invention consiste à fournir un moyen économique d'élimination du butadiène et des diènes plus lourds à partir d'un flux de gaz craqué avant l'hydrogénation dans une installation de production d'oléfines.

Un autre but de la présente invention consiste à proposer un système efficace autorisant une température d'entrée du réacteur acétylène inférieure à la normale pour le démarrage initial sans avoir recours à l'utilisation d'un dé-éthaniseur ou dé- propaniseur de tête.

Encore un autre objet de l'invention consiste à minimiser le besoin d'effectuer des réglages pour le fonctionnement du four afin de contrôler la formation de CO.

Toujours un autre but de l'invention consiste à proposer un système pour l'élimination du butadiène dans les installations de production d'éthylène qui se prêtent aisément à des conceptions d'installation d'éthylène par craquage de l'éthane, notamment pour les applications d'amélioration pour la mise en valeur du butadiène (rénovations etc..).

Toujours un autre but de la présente invention consiste à fournir un système pour l'élimination du butadiène en utilisant un flux en C₃ généré de manière interne, de façon à éviter l'addition d'un solvant d'extraction extérieur.

Toujours un but de la présente invention consiste à fournir une source de butadiène pour la production de dérivés pétrochimiques du butadiène.

5 Ainsi, dans son aspect le plus général la présente invention propose une tour d'absorption pour l'élimination du butadiène et des hydrocarbones plus lourds à partir d'un flux de gaz craqué. Les tours d'absorption sont bien connues de l'homme de l'art
10 ordinaire. Un liquide absorbant est passé à travers la tour pour entrer en contact avec le gaz craqué. N'importe quel liquide absorbant connu pour absorber sélectivement les butadiènes et les diènes plus lourds peut être utilisé. La tour d'absorption peut opérer en
15 courant ou contre-courant et peut être équipée de moyens pour générer plus d'un étage d'équilibre, p.e., plateaux, corps de remplissage et équivalents.

20 La tour d'absorption fonctionne à la pleine pression de décharge du gaz craqué d'un système de traitement d'hydrocarbones et est de préférence localisé en amont d'un système d'hydrogénation de tête d'une installation d'éthylène. La tour d'absorption comprend une section de condenseur et une section de séparation par stripping.

25 De préférence le procédé de la présente invention utilise un flux de C_3 généré en interne et délivré à la tour d'absorption dans laquelle le butadiène est "lavé" du flux de gaz craqué. Le résidu du bas de la tour
30 d'absorption consiste en un liquide contenant le butadiène (qui contient des quantités négligeables d'éthylène) qui est séparé en aval à basse pression en produits utiles pour une conversion ultérieure en

produits pétrochimiques. La fraction de tête de la tour d'absorption contenant les mono-oléfines passe à travers l'hydrogénateur de tête pour traitement ultérieur en lignes de composants.

5

Par comparaison à soit l'hydrogénation de queue soit les dé-éthaniseurs de tête, les coûts d'équipement selon la présente invention sont beaucoup plus bas. L'absorbeur peut traiter l'entièreté du flux de gaz craqué à haute
10 pression, à des températures modérées et comprend relativement peu d'étages alors que le dé-éthaniseur de tête de l'art antérieur doit être beaucoup plus grand pour traiter le même flux à une pression bien inférieure et doit être conçu pour une température plus basse et
15 présente beaucoup plus d'étages. Le système d'hydrogénation de queue entraîne une purification de l'hydrogène coûteuse et une tour de dé-éthaniseur de grande dimension. De plus le démarrage du réacteur selon la présente invention est simplifié car les composés en
20 C₃ sont recyclés vers l'entrée du réacteur.

BREVE DESCRIPTION DES DESSINS

La fig. 1 illustre un diagramme d'un système intégré
25 préféré pour l'élimination du butadiène selon la présente invention.

DESCRIPTION DES MODES DE REALISATION PREFERES

30 La présente invention, quoiqu'ayant des applications dans les procédés où le butadiène doit être éliminé des flux de processus, sera décrite dans le cadre d'un système de traitement d'éthylène.

Selon un mode préféré de réalisation un système est décrit à la fig. 1 qui comprend une tour d'absorption 4, un tambour séparateur 6, un tambour 8 d'aspiration de troisième étage, un tour de recyclage C₂ et un système d'hydrogénation de tête 12.

La tour d'absorption 4 comprend essentiellement un condenseur 14 et une section de séparateur par stripping 16. De plus, une boucle de rebouilleur 18 est prévue pour servir la tour d'absorption 4. Des échangeurs de chaleur 20 et 24 sont incorporés dans la ligne d'entrée de la tour d'absorption et dans la ligne 22 de décharge du distillat respectivement.

En se référant à la fig. 1, un flux d'alimentation de gaz craqué à la ligne 2, tel qu'obtenu à partir d'une unité de pyrolyse de pétrole brut, est refroidi dans un refroidisseur à absorption 20 en utilisant un réfrigérant. La température du réfrigérant dans un refroidisseur par absorption 20 est dépendante de la composition et de la pression de l'alimentation, mais dans au moins un mode de mise en oeuvre la température est plus préférentiellement maintenue à environ 20 degrés F (-7 degrés C). Le réfrigérant est n'importe quel réfrigérant approprié tel le propylène.

La charge refroidie passe du refroidisseur de charge 20 par la ligne de sortie 3 vers une tour d'absorption 4 à matériaux de remplissage ou à plateaux. La tour d'absorption 4 selon un mode de mise en oeuvre préféré présente une section de condenseur 14 au sommet et une section de séparation par stripping 16 en bas. Le côté

froid de la section de condenseur 14 est munie le long de la ligne 64 d'un agent de réfrigération tel le propylène. La température de fonctionnement de la section de condenseur 14 est dépendante de la composition de la charge introduite, cependant, dans au moins un mode de mise en oeuvre, la température de fonctionnement est plus préférentiellement environ -10 degrés F (-20 °C). La charge refroidie est lavée dans la tour d'absorption 4 par un reflux de C₃ introduit via la ligne 36 d'une tour de recyclage 10 dans la section de condenseur 14. Le rapport du débit du reflux en C₃ au flux de la charge refroidie entrant dans la tour d'absorption 4 est contrôlée par la valve 38 ou n'importe quel moyen conventionnel pour faire varier le débit de flux afin de contrôler le contenu en butadiène du gaz craqué.

Le flux de vapeur de la section de condensation 14 de la tour d'absorption 4 contenant une majorité de composants plus légers provenant du flux de charge tel le méthane, l'éthylène, le propylène, le propane et l'acétylène, est soustrait de la tour d'absorption 4 à travers une ligne 22. Les conditions appropriées de pression et de température de retrait varient selon la composition de la charge. Le flux de gaz dans la ligne 22 est par après chauffé dans l'échangeur charge/effluent 24 et éventuellement chauffé une seconde fois pour atteindre une température optimum de la charge du réacteur à acétylène. De préférence l'échangeur de charge/effluent 24 utilise un effluent de l'étape d'hydrogénation en aval pour chauffer via une ligne 62 le courant de gaz dans la ligne 22. Le gaz craqué chauffé est alors chargé via la ligne 22 à un réacteur à acétylène d'un système 12 d'hydrogénation de tête.

La section de séparation de fond par stripping 16 est utilisée pour réduire le contenu en C_2 des produits de fond. Dans l'absorbeur une majorité des composés plus lourds sont physiquement absorbés et sont entraînés vers le bas dans la section de fond de séparation 16 où ils sont éliminés dans les lignes 17 et 26. Les produits de fond sortant par la ligne 17 sont séparés dans le rebouilleur 18 et retournés à la section de séparation 16 de la tour d'absorption 4. Dans le mode de réalisation préféré de l'eau "de trempe" est prévu pour fournir de la chaleur dans le rebouilleur 18. Les produits de fond de la section de séparation par stripping 16 est un liquide contenant du butadiène, comprenant essentiellement tous les composants en C_4 avec un peu de composants en C_2 et en C_3 , qui est retiré par la ligne 26 de la section de séparation 16 de la tour d'absorption 4. Les produits de fond 4 sont délivrés de la pression et passent via la ligne 26 dans un tambour séparateur 6. Un courant de liquide riche en produits de fond contenant du C_3 et des hydrocarbures plus lourds y compris le butadiène est retiré du tambour de séparation 6 et passe par la ligne 30 par une tour 10 de recyclage en C_2 de conception traditionnelle pour séparer le distillat de C_2 , un courant annexe de C_3 , et un courant 32 de produits en C_3 et de produits de fond contenant les autres produits y compris le butadiène. Un courant annexe de liquide résultant est retiré de la tour 10 de recyclage en C_2 et recyclé par la ligne 36 au courant de reflux en C_3 de la tour d'absorption 4.

La vapeur de détente est retirée du tambour de séparation 6 et chargé via la ligne 28 à un tambour d'aspiration de troisième étage 8 pour récupération ou traitement ultérieur.

5

Les conditions utilisées dans le système de tête d'élimination du butadiène selon la présente invention peuvent varier de manière appréciable selon la composition et la pression du flux à traiter. Le débit de
10 courant de reflux en C_3 de la tour d'absorption 4 est au moins suffisant pour éliminer le butadiène du courant de gaz craqué. Le procédé peut être pratiqué en employant une tour d'absorption à matériau de remplissage ou à plateaux ou d'autres moyens connus de l'homme de l'art.

15

Différentes variations de la présente invention sont évidentes à l'homme de l'art à la lumière de la description présentée ci-dessus. Toutes ces variations et modifications se situent dans le cadre voulu des
20 revendications annexées. Tous les brevets mentionnés ci-dessus sont par la présente incorporés par référence.

25

30

09700804

Revendications

- 5 1. Procédé d'élimination du butadiène à partir d'un flux de charge comprenant les étapes suivantes :
- (i) mise en contact du flux de charge avec un flux en C_3 dans une tour d'absorption pour faciliter la séparation dudit flux de charge en une phase vapeur riche en C_2 et en composés plus légers et un flux en phase liquide riche en C_3 et en composés plus lourds comprenant le butadiène
- 10 (ii) hydrogénation des acétylènes dudit flux de phase vapeur dans un réacteur d'hydrogénation de tête;
- (iii) séparation du flux de phase liquide dans une seconde zone de séparation pour produire un liquide riche en butadiène; et
- 15 (iv) récupération du butadiène de ladite seconde zone de séparation.
- 20 2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel la tour d'absorption comprend une section supérieure de condenseur et une section de fond de séparation par stripping et ledit flux de charge est amené à ladite section supérieure de condenseur de la dite tour
- 25 d'absorption.
3. Procédé selon la revendication 1 dans lequel ledit flux en C_3 est obtenu à partir de ladite seconde zone de séparation.
- 30 4. Procédé selon la revendication 2 dans lequel ledit flux en C_3 est obtenu à partir de ladite seconde zone de séparation.

5. Procédé selon la revendication 3 dans lequel le débit dudit flux en C_3 est adapté pour ajuster le contenu en butadiène de la phase vapeur.

5

6. Procédé selon la revendication 4 dans lequel le débit dudit flux en C_3 est adapté pour ajuster le contenu en butadiène.

10 7. Procédé d'élimination du butadiène à partir d'un flux de charge comprenant les étapes suivantes :

(i) mise en contact du flux de charge avec un absorbant dans une tour d'absorption pour produire un flux de phase vapeur riche en C_2 et en composés plus légers et un flux
15 en phase liquide riche en C_3 et en composés plus lourds comprenant le butadiène

(ii) hydrogénation des acétylènes dudit flux de phase vapeur dans un réacteur d'hydrogénation de tête;

(iii) séparation du flux de phase liquide dans une
20 seconde zone de séparation pour produire un liquide riche en butadiène; et

(iv) récupération du butadiène de ladite seconde zone de séparation.

25 8. Procédé selon la revendication 7 dans lequel le flux de charge est dérivé d'un flux de produits d'une installation de vapocraquage.

9. Procédé tel que défini à la revendication 7 dans
30 lequel le flux de charge comprend du butane, des butènes, le butadiène, le propane, le propylène, l'éthane,

l'éthylène, le méthylacétylène, le méthane, l'hydrogène, le monoxyde de carbone et les mélanges entre ces composés.

5 10. Procédé selon la revendication 7 dans lequel le flux de charge est refroidi avant l'entrée dans ladite tour d'absorption.

10 11. Procédé selon la revendication 7 dans lequel la tour d'absorption comprend une section supérieure de condenseur et une section de fond de séparation par stripping.

15 12. Procédé selon la revendication 11 dans lequel ledit flux de charge est amené à ladite section supérieure de condenseur de la dite tour d'absorption.

20 13. Procédé selon la revendication 7 dans lequel le flux en phase liquide est séparé dans ladite étape de seconde séparation pour produire un second flux de phase vapeur et un second flux de phase liquide.

25 14. Procédé selon la revendication 7 dans lequel ladite section de condenseur supérieur opère à une température s'étendant d'environ - 26 degrés C (-15 deg F) à environ - 15 degrés C (5 deg F).

30 15. Procédé d'élimination du butadiène à partir d'un flux de charge préalablement à l'entrée dans un réacteur d'hydrogénation de tête dans une unité de production d'oléfines, comprenant les étapes suivantes :

(i) refroidissement du flux de charge contenant l'oléfine et condensation au moins partielle dudit flux de charge;

- (ii) mise en contact dudit flux de charge à oléfine refroidi avec un absorbant dans une tour d'absorption comprenant une section de condenseur supérieure et une section de séparation par stripping inférieure pour
5 produire un flux de phase vapeur riche en C_2 et un flux de phase liquide riche en C_3 et C_4 et comprenant du butadiène;
- (iii) hydrogénation des acétylènes dans ledit flux de phase vapeur dans un réacteur d'hydrogénation de tête;
- 10 (iv) chauffage dudit flux de phase liquide contenant du butadiène dans ladite section inférieure de séparation de ladite tour d'absorption pour réduire le contenu en C_2 dudit flux de phase liquide contenant du butadiène;
- (v) chauffage dudit flux de phase liquide contenant du
15 butadiène dans une seconde zone de séparation pour produire un second flux de phase liquide et un second flux de phase vapeur, ledit second flux de phase liquide étant riche en butadiène et en C_3 ;
- (vi) récupération de ladite seconde phase liquide riche
20 en butadiène de ladite seconde zone de récupération;
- (vii) élimination du butadiène dudit second flux de phase liquide dans une tour de recyclage en C_2 ; et
- (viii) recyclage du flux en C_3 vers la section de condenseur supérieur de ladite tour d'absorption pour
25 éliminer le butadiène dudit flux de charge de ladite installation de production d'oléfines.

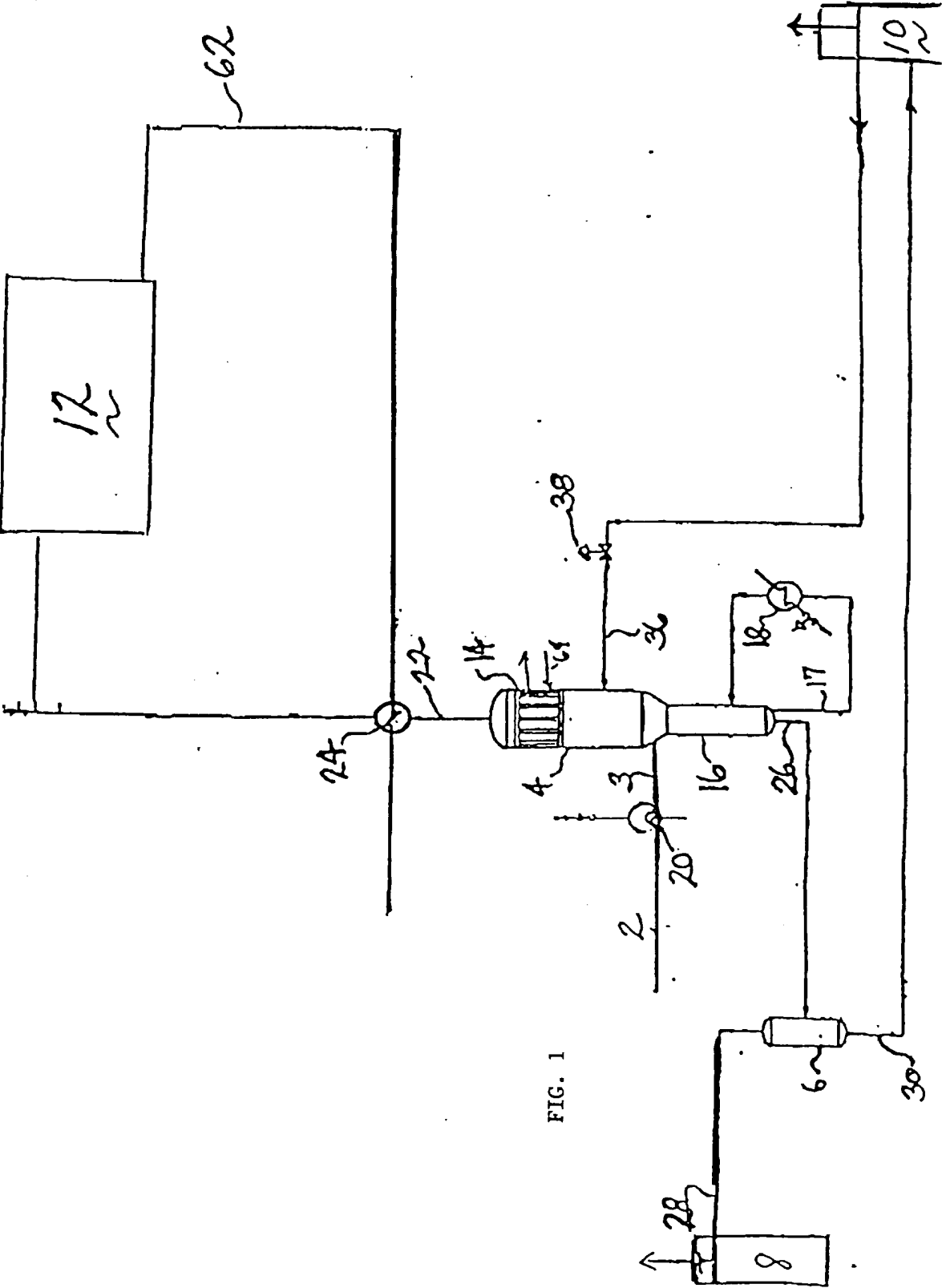


FIG. 1



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BO 6943
BE 9700804

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.CI.6)
D,Y	US 5 414 170 A (MCCUE RICHARD H ET AL) 9 mai 1995 (1995-05-09) * le document en entier * ---	1-16	C10G70/00 C10G70/02
Y	US 4 401 515 A (ARAKAWA MASATOSHI ET AL) 30 août 1983 (1983-08-30) * le document en entier * ---	1-16	
A	EP 0 624 562 A (STONE & WEBSTER ENG CORP) 17 novembre 1994 (1994-11-17) * le document en entier * ---	1-16	
A	US 5 090 977 A (STRACK ROBERT D ET AL) 25 février 1992 (1992-02-25) * le document en entier * ---	1-16	
A	US 5 220 097 A (LAM WILFRED K ET AL) 15 juin 1993 (1993-06-15) * le document en entier * ---	1-16	
A	US 2 514 294 A (WALTER RUPP) 4 juillet 1950 (1950-07-04) * le document en entier * -----	1-16	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CI.6) C10G
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
20 décembre 1999		Michiels, P	
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	

1

EPO FORM 1503 03 82 (P04C48)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BO 6943
BE 9700804

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

20-12-1999

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5414170 A	09-05-1995	CN 1098709 A	15-02-1995
		EP 0624562 A	17-11-1994
US 4401515 A	30-08-1983	JP 1404890 C	09-10-1987
		JP 56128724 A	08-10-1981
		JP 62010483 B	06-03-1987
		EP 0036735 A	30-09-1981
		MX 157193 A	03-11-1988
EP 0624562 A	17-11-1994	US 5414170 A	09-05-1995
		CN 1098709 A	15-02-1995
US 5090977 A	25-02-1992	AU 649752 B	02-06-1994
		AU 8954691 A	11-06-1992
		CA 2096141 C	15-10-1996
		DE 69105998 D	26-01-1995
		DE 69105998 T	04-05-1995
		EP 0557396 A	01-09-1993
		ES 2065069 T	01-02-1995
		JP 6502416 T	17-03-1994
		WO 9208682 A	29-05-1992
US 5220097 A	15-06-1993	AU 671086 B	15-08-1996
		AU 2795792 A	13-09-1993
		BR 9207086 A	12-12-1995
		CA 2130567 A	02-09-1993
		CN 1075707 A, B	01-09-1993
		DE 69219365 D	28-05-1997
		DE 69219365 T	07-08-1997
		EP 0626989 A	07-12-1994
		JP 7507078 T	03-08-1995
		WO 9317081 A	02-09-1993
		US 5326929 A	05-07-1994
US 2514294 A	04-07-1950	AUCUN	