ROYAUME DE BELGIQUE

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

BREVET D'INVENTION

NUMERO DE PUBLICATION : 1014017A3

NUMERO DE DEPOT : 2000/0797

Classif. Internat. : C07C

Date de délivrance le : 04 Février 2003

Le Ministre des Affaires Economiques,

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

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 18 Décembre 2000 à 14H00 à l 'Office de la Propriété Intellectuelle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : SUMITOMO CHEMICAL COMPANY LIMITED
5-33 Kitahama 4-chome Chuo-ku, OSAKA 541-8550(JAPON)

représenté(e)(s) par : SCHMITZ Yvon, GEVERS & VANDER HAEGHEN, Holidaystraat 5, - B 1831 DIEGEM.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE DE PREPARATION D'UN EXTRAIT CONTENANT AU MOINS UN HYDROPEROXYDE.

INVENTEUR(S) : Noritake Tomoyuki, 3-2-11-306 Soja, Ichihara-shi, Chiba (JP); Goto Shigeru, 1-9-421 Yushudainishi, Ichihara-shi, Chiba (JP); Itoh Kenji, 98-506 Daijuku, Sodegaura-shi, Chiba (JP)

PRIORITE(S) 21.12.99 JP JPA11362403 25.01.00 JP JPA00016281

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).

Pour expédition certifiée conforme

L. WUYTS
CONSEILLER

Bruxelles, le 04 Février 2003
PAR DELEGATION SPECIALE :

L. WUYTS
CONSEILLER

Procédé de préparation d'un extrait contenant au moins un hydroperoxyde

La présente invention est relative à un procédé de préparation d'un extrait contenant au moins un hydroperoxyde. Plus spécifiquement, la présente invention est relative à un procédé de préparation d'un extrait contenant au moins un hydroperoxyde, extrait dans lequel on empêche ledit hydroperoxyde de se décomposer d'une façon indésirable.

Comme procédé de production d'un composé visé tel que le résorcinol utilisant, comme matière de départ, un hydrocarbure aromatique substitué avec un groupe alkyle tel que le 1,3-diisopropylbenzène, on connaît un procédé comprenant les étapes (i) à (v) telles que mentionnées ci-après :

(i) soumettre une matière liquide contenant un hydrocarbure aromatique substitué avec un groupe alkyle à une oxydation, en obtenant ainsi un mélange réactionnel liquide,

(ii) extraire les hydroperoxydes dans le mélange réactionnel liquide avec une solution alcaline aqueuse, en obtenant ainsi un extrait 1,

(iii) extraire les hydroperoxydes dans l'extrait 1 avec un solvant organique, en obtenant ainsi un extrait 2, la solution alcaline aqueuse

séparée dans cette étape étant recyclée à l'étape (ii) ou l'étape (iii) susmentionnée,

(iv) soumettre les hydroperoxydes dans l'extrait 2 à une décomposition acide, en obtenant ainsi un mélange réactionnel contenant le composé visé et de l'acétone sous-produite, et

(v) distiller le mélange réactionnel pour séparer le composé visé et une fraction de bas point d'ébullition telle que le solvant organique utilisé, le solvant organique séparé dans cette étape étant recyclé à l'étape (iii) susmentionnée.

Toutefois, le procédé susmentionné comprenant un système de recyclage présente le problème que les hydroperoxydes désirés dans l'extrait 1 peuvent s'y décomposer d'une façon indésirable, lorsque la concentration en acétone dans l'extrait 1 obtenu dans l'étape (ii) est élevée, ou lorsque la valeur A de la solution alcaline aqueuse utilisée dans l'étape (ii) est élevée, laquelle valeur A est telle que définie ci-après.

Un but de la présente invention est de prévoir un procédé de préparation d'un extrait contenant au moins un hydroperoxyde, suivant lequel le ou les hydroperoxydes dans l'extrait 1 est ou sont empêchés de se décomposer d'une façon indésirable.

C'est ainsi que la présente invention prévoit un procédé de préparation d'un extrait contenant au moins un hydroperoxyde, lequel procédé comprend les étapes suivantes :

(1) l'oxydation d'un hydrocarbure aromatique substitué avec un groupe alkyle pour obtenir un mélange réactionnel liquide, et

(2) l'extraction d'au moins un hydroperoxyde avec une solution alcaline aqueuse pour obtenir un extrait ayant une concentration en acétone de pas plus de 1% en poids.

La présente invention prévoit également un procédé de préparation d'un extrait contenant au moins un hydroperoxyde, qui comprend les étapes suivantes :

(1) l'oxydation d'un hydrocarbure aromatique substitué avec un groupe alkyle pour obtenir un mélange réactionnel liquide, et

(2) l'extraction d'au moins un hydroperoxyde avec une solution alcaline aqueuse ayant une valeur A de pas plus de 10 pour obtenir un extrait, dans lequel la valeur A représente le volume en ml de la solution d'acide chlorhydrique aqueuse définie ci-après consommés entre un premier point d'inflexion et un second point d'inflexion dans une courbe de titrage de pH obtenue lorsque 10 ml de la solution alcaline aqueuse sont soumis à un titrage avec une solution d'acide chlorhydrique aqueuse 1N (normale), pour autant que lorsque le point d'inflexion n'est pas clair ou lorsqu'il y a trois points d'inflexion ou plus, la valeur A représente le volume en ml de la solution d'acide chlorhydrique aqueuse précitée consommés au cours du passage de pH de 7 à 2 dans le titrage défini ci-dessus.

L'expression "hydrocarbure aromatique substitué avec un groupe alkyle" désigne un hydrocarbure aromatique substitué avec un groupe alkyle primaire, secondaire ou tertiaire comportant 1 à 10 atomes de carbone. Le nombre de groupes alkyle fixés à l'hydrocarbure aromatique n'est pas limité. Un nombre avantageux est de 1 à 3. Des exemples de groupe alkyle sont les groupes méthyle, éthyle et isopropyle. Parmi ceux-ci, le groupe éthyle et les groupes alkyle secondaires ou tertiaires tels qu'un groupe isopropyle sont avantageux. Des exemples d'hydrocarbure aromatique substitué avec un groupe alkyle sont le méthylbenzène, l'éthylbenzène, l'isopropylbenzène, le 1,3-diisopropylbenzène et le 1-méthyl-3-isopropylbenzène. Parmi ceux-ci, l'éthylbenzène, l'isopropylbenzène, le 1,3-diisopropylbenzène et le 1-méthyl-3-isopropylbenzène sont avantageux.

L'expression "solution alcaline aqueuse" utilisée dans la présente invention désigne une solution alcaline aqueuse ayant une valeur A de pas plus de 10, et avantageusement de pas plus de 5. Lorsque cette valeur A excède 10, il est difficile d'empêcher l'hydroperoxyde ou les hydroperoxydes dans l'extrait de se décomposer d'une façon indésirable.

Le procédé de la présente invention est caractérisé par l'obtention d'un extrait ayant une concentration en acétone de pas plus de 1% en poids, ou par l'utilisation d'une solution alcaline aqueuse ayant une valeur A de pas plus de 10, de manière à pouvoir empêcher ainsi l'hydroperoxyde ou les hydroperoxydes dans l'extrait de se décomposer d'une façon indésirable.

L'expression susmentionnée "valeur A" désigne un volume en ml de la solution d'acide chlorhydrique aqueuse définie ci-après consommés entre un premier point d'inflexion et un second point d'inflexion dans une courbe de titrage de pH obtenue lorsque l'on soumet 10 ml de la solution alcaline aqueuse à un titrage avec une solution d'acide chlorhydrique aqueuse 1N (normale) pour autant que lorsque le point d'inflexion n'est pas clair, ou lorsqu'il y a trois points d'inflexion ou plus, la valeur A représente le volume en ml de la solution d'acide chlorhydrique aqueuse précitée consommés au cours du passage de pH de 7 à 2 dans le titrage défini ci-dessus.

La présente invention est détaillée ci-après en se référant à un exemple de procédé de production de résorcinol, qui est un composé visé, à partir de 1,3-diisopropylbenzène comme matière de départ, laquelle matière est un hydrocarbure aromatique substitué avec un groupe alkyle, dans lequel les hydroperoxydes respectifs sont exprimés par les symboles suivants. Incidemment, l'étape (i) et l'étape (ii) mentionnées ci-après font directement partie de la présente invention.

MHPO : 3-isopropyl-1-(2-hydroperoxy-2-propyl)benzène

DHPO : 1,3-di-(2-hydroperoxy-2-propyl)benzène

CHPO : 3-(2-hydroxy-2-propyl)-1-(2-hydroperoxy-2-propyl)benzène

Etape (i)

Cette étape consiste à soumettre une matière liquide contenant du 1,3-diisopropylbenzène à une oxydation, en obtenant ainsi un mélange réactionnel liquide contenant les hydroperoxydes. La méthode d'oxydation n'est pas limitée et, par exemple, on peut appliquer par conséquent une méthode connue utilisant de l'oxygène et de l'air. La méthode peut être réalisée sous des conditions d'oxydation usuelles, telles qu'une température de 70 à 100°C, une pression de 0 à 1 MPa (jaugée) et un temps de contact de 0 à 50 heures. Comme réacteur, on peut par exemple utiliser un récipient de réaction du type à écoulement ou une colonne de réaction. Puisqu'il est usuel de réaliser le procédé de production de résorcinol à partir de 1,3-diisopropylbenzène d'une manière continue, et que par conséquent la matière liquide contient un liquide recyclé contenant au moins un hydroperoxyde et du 1,3-diisopropylbenzène n'ayant pas réagi, la matière liquide usuelle contient les composants principaux suivants (le poids de matière liquide constitue 100% en poids).

1,3-diisopropylbenzène	: 10 à 40% en poids
MHPO	: 20 à 60% en poids
DHPO	: 0 à 5% en poids
CHPO	: 0 à 10% en poids

Le mélange réactionnel liquide usuel obtenu contient les composants principaux suivants (le poids du mélange réactionnel liquide constitue 100% en poids).

2000/0797

1,3-diisopropylbenzène : 10 à 40% en poids
MHPO : 20 à 60% en poids
DHPO : 3 à 30% en poids
CHPO : 0 à 10% en poids

Etape (ii)

Cette étape consiste à extraire au moins un hydroperoxyde présent dans le mélange réactionnel liquide obtenu dans l'étape (i) ci-dessus avec un solution alcaline aqueuse, en obtenant ainsi un extrait 1 contenant principalement du DHPO et du CHPO. Le rapport en poids de la solution alcaline aqueuse au mélange réactionnel liquide (solution alcaline aqueuse/mélange réactionnel liquide) est habituellement de 0,2 à 5. Comme alcali, l'hydroxyde de sodium est avantageux du point de vue économique. La concentration de l'alcali dans la solution alcaline aqueuse est habituellement de 0,1 à 30% en poids. L'extraction peut être réalisée, par exemple, sous des conditions usuelles telles qu'une température de 0 à 70°C à la manière d'une extraction à contre-courant de 1 à 10 stades. Comme extracteur, on peut utiliser par exemple un mélangeur-décantateur et une colonne d'extraction.

Etape (iii)

Cette étape consiste à extraire au moins un hydroperoxyde dans l'extrait 1 obtenu dans l'étape (ii) ci-dessus avec un solvant organique, en obtenant ainsi un extrait 2 contenant l'hydroperoxyde ou les hydroperoxydes désirés. Dans cette étape, il est usuel que le DHPO et le CHPO soient distribués en prédominance au solvant organique avec une différence dans chaque coefficient de distribution du DHPO et du CHPO à la solution alcaline aqueuse et au solvant organique. Le rapport en poids de la solution alcaline aqueuse au solvant organique (solution alcaline aqueuse/solvant organique) est habituellement de 0,2 à 10. Il est recommandable d'utiliser de la méthyl isobutyl cétone comme solvant organique. La température d'extraction est habituellement de 20 à 80°C.

Comme extracteur, on peut utiliser par exemple un mélangeur-décanteur et une colonne d'extraction. La solution alcaline aqueuse séparée du solvant organique est d'une manière générale recyclée à l'étape (ii) ou l'étape (iii). Ici, en fonction des nécessités, la solution alcaline aqueuse séparée du solvant organique peut être soumise à, par exemple, une purge, de telle sorte que la concentration en acétone dans l'extrait 1 obtenu dans l'étape (ii) puisse être maintenue dans la gamme telle que définie ci-dessus, et que la valeur A de l'extrait 1 utilisé dans l'étape (ii) puisse également être maintenue dans la gamme telle que définie ci-dessus.

Etape (iv)

Cette étape consiste à soumettre l'extrait 2 susmentionné à une décomposition acide, en obtenant ainsi un mélange réactionnel contenant du résorcinol. Dans cette étape, le DHPO dans l'extrait 2 se décompose en résorcinol et acétone par la décomposition acide, et le CHPO dans l'extrait 2 se décompose en 3-(2-propényl)phénol et acétone par la décomposition acide.

Etape (v)

Cette étape consiste à distiller le mélange réactionnel obtenu dans l'étape (iv) ci-dessus, en séparant ainsi le composé visé (résorcinol) d'une fraction de bas point d'ébullition telle que l'acétone et le solvant organique. Le solvant organique séparé est d'une manière générale recyclé à l'étape (iii). Toutefois, en fonction des nécessités, le solvant organique peut être traité, par exemple, avec un équipement tel qu'un dispositif de fractionnement pour séparer l'acétone présente, de sorte que la concentration en acétone dans la solution alcaline aqueuse séparée dans l'étape (iii) peut être contrôlée à pas plus de 1% en poids, et que par conséquent, la concentration en acétone dans l'extrait 1 obtenu dans l'étape (ii) peut être maintenue dans la gamme telle que définie ci-dessus.

2000/0797

Il ressort clairement de la description précitée que l'extrait contenant au moins un hydroperoxyde, lequel extrait est obtenu suivant la présente invention, peut être utilisé d'une façon efficace, par exemple pour la production de résorcinol, lorsque l'hydrocarbure aromatique substitué avec un groupe alkyle est le 1,3-diisopropylbenzène.

Exemple

La présente invention est illustrée plus en détail en se référant aux Exemples suivants qui ne limitent pas le cadre de la présente invention.

Exemple 1

Du 1,3-diisopropylbenzène a été oxydé à l'air pour obtenir un mélange réactionnel liquide. Le mélange réactionnel liquide contenant des hydroperoxydes a été soumis à une extraction avec une solution alcaline aqueuse ne contenant pas d'acétone (concentration d'hydroxyde de sodium = 8% en poids), et ensuite l'extrait résultant a été lavé avec du 1,3-diisopropylbenzène. On a déterminé les hydroperoxydes dans l'extrait lavé suivant une méthode d'iodométrie, et à la suite de cela, on a constaté que la concentration en hydroperoxydes était d'environ 10% en poids (% en poids de C_0).

On a versé 100 g de l'extrait lavé susmentionné dans un récipient de 300 cc équipé d'un réfrigérant et on a agité à 60°C. La concentration (% en poids de C_2) des hydroperoxydes après un laps de temps de 2 heures à compter à partir du commencement de l'agitation, la concentration (% en poids de C_4) des hydroperoxydes après un laps de temps de 4 heures à compter à partir de la période précitée, la concentration (% en poids de C_6) des hydroperoxydes après un laps de temps de 6 heures à compter à partir de cette dernière période et la concentration (% en poids de C_{10}) des hydroperoxydes après un laps de temps de 10 heures à compter à partir de cette dernière période, ont été déterminées respectivement. Les concentrations respectives des hydro-

peroxydes (C_0 et C_2 à C_{10}) ont été exprimées ici en fonction du 1,3-di-(2-hydroperoxy-2-propyl)benzène (DHPO).

Le pourcentage de rétention des hydroperoxydes après le laps de temps en heures fixé a été calculé par une des équations suivantes et les résultats obtenus sont tels qu'indiqués dans le Tableau 1. L'empêchement d'une décomposition indésirable des hydroperoxydes au cours de l'étape d'extraction alcaline est d'autant plus important que le pourcentage de rétention est plus élevé.

Pourcentage de rétention après le laps de temps de 2 heures

$\% = 100 \times C_2/C_0$ (I)

Pourcentage de rétention après le laps de temps de 4 heures

$\% = 100 \times C_4/C_0$ (II)

Pourcentage de rétention après le laps de temps de 6 heures

$\% = 100 \times C_6/C_0$ (III)

Pourcentage de rétention après le laps de temps de 10 heures

$\% = 100 \times C_{10}/C_0$ (IV)

Exemples 2 et 3 et Exemples comparatifs 1 et 2

De l'acétone a été ajoutée à 100 g de l'extrait lavé obtenu dans l'Exemple 1 à raison de 0,1 g (Exemple 2), 1 g (Exemple 3), 3 g (Exemple comparatif 1) et 10 g (Exemple comparatif 2), et ensuite l'Exemple 1 a été répété pour déterminer le pourcentage de rétention. Les résultats de ceux-ci sont tels qu'indiqués dans le Tableau 1.

Exemple 4

Du 1,3-diisopropylbenzène a été oxydé à l'air pour obtenir un mélange réactionnel liquide. 60 g du mélange réactionnel liquide et 30 g d'une solution alcaline aqueuse ayant une valeur A de 0 (concentration en hydroxyde de sodium = 7% en poids) ont été versés dans un récipient de 200 cc équipé d'un réfrigérant, et agités à 70°C sous une

atmosphère d'azote. La concentration (% en poids de C_0) des hydroperoxydes immédiatement après le début de l'agitation et celle (% en poids de C_2) après un laps de temps de 2 heures ont été mesurées pour calculer le pourcentage de rétention suivant l'équation (I) ci-dessus. Les concentrations respectives des hydroperoxydes (C_0 et C_2) ont été exprimées ici en fonction du 1,3-di-(2-hydroperoxy-2-propyl)benzène (DHPO). Les résultats obtenus sont tels qu'indiqués dans le Tableau 2.

Exemple 5 et Exemple comparatif 3

On a répété l'Exemple 4, à l'exception qu'on a utilisé des solutions d'hydroxyde de sodium aqueuses respectives ayant des valeurs A de 4,2 (Exemple 5) et de 13,7 (Exemple comparatif 3). Les résultats obtenus sont tels qu'indiqués dans le Tableau 2.

Tableau 1

	Exemple			Exemple comparatif	
	1	2	3	1	2
Concentration en acétone dans la solution alcaline aqueuse contenant des hydroperoxydes (% en poids)	0	0,1	0,99	2,91	9,09
Rétention en pour-cent (%)					
Après un laps de temps de 2 heures	99,9	96,5	97,5	93,0	48,3
Après un laps de temps de 4 heures	97,9	-	92,4	75,0	0,97
Après un laps de temps de 6 heures	96,8	-	86,7	-	0,76
Après un laps de temps de 10 heures	94,9	91,0	77,7	44,3	-

Tableau 2

	Exemple		Exemple comparatif
	4	5	3
Valeur "A" de la solution d'hydroxyde de sodium utilisée pour l'extraction	0	4,2	13,7
Rétention en pour-cent après un laps de temps de 2 heures	96,6	96,6	96,0

REVENDICATIONS

1.- Procédé de préparation d'un extrait contenant au moins un hydroperoxyde, qui comprend les étapes suivantes :

(1) l'oxydation d'un hydrocarbure aromatique substitué avec un groupe alkyle pour obtenir un mélange réactionnel liquide, et

(2) l'extraction d'au moins un hydroperoxyde dans le mélange réactionnel liquide pour obtenir un extrait ayant une concentration en acétone de pas plus de 1% en poids.

2.- Procédé suivant la revendication 1, dans lequel l'extrait a une concentration en acétone de pas plus de 0,1% en poids.

3.- Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 et 2, dans lequel l'hydrocarbure aromatique substitué avec un groupe alkyle comprend du 1,3-diisopropylbenzène.

4.- Procédé de préparation d'un extrait contenant au moins un hydroperoxyde, qui comprend les étapes suivantes :

(1) l'oxydation d'un hydrocarbure aromatique substitué avec un groupe alkyle pour obtenir un mélange réactionnel liquide, et

(2) l'extraction d'au moins un hydroperoxyde avec une solution alcaline aqueuse ayant une valeur A de pas plus de 10 pour obtenir un extrait, dans lequel la valeur A représente le volume en ml de la solution d'acide chlorhydrique aqueuse définie ci-après consommés entre un premier point d'inflexion et un second point d'inflexion dans une courbe de titrage de pH obtenue lorsque 10 ml de la solution alcaline aqueuse sont soumis à un titrage avec une solution d'acide chlorhydrique aqueuse 1N (normale), pour autant que lorsque le point d'inflexion n'est pas clair ou lorsqu'il y a trois points d'inflexion ou plus, la valeur A représente le volume en ml de la solution d'acide chlorhydrique aqueuse précitée consommés au cours du passage de pH de 7 à 2 dans le titrage défini ci-dessus.

5.- Procédé suivant la revendication 4, dans lequel la solution alcaline aqueuse a une valeur A de pas plus de 5.

6.- Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 4 et 5, dans lequel l'hydrocarbure aromatique substitué avec un groupe alkyle comprend du 1,3-diisopropylbenzène.

2000/0797

ABREGE

Procédé de préparation d'un extrait contenant au moins un hydroperoxyde

---

Procédé de préparation d'un extrait contenant au moins un hydroperoxyde, comprenant

(1) l'oxydation d'un hydrocarbure aromatique substitué avec un groupe alkyle pour obtenir un mélange réactionnel liquide, et

(2) l'extraction d'au moins un hydroperoxyde dans le mélange réactionnel liquide pour obtenir un extrait ayant une concentration en acétone de pas plus de 1% en poids, ou l'extraction d'au moins un hydroperoxyde avec une solution alcaline aqueuse ayant une valeur A de pas plus de 10 pour obtenir un extrait.

Numero de la demande nationale

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

BO 8086
BE 20000797

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.7)
A	US 5 959 155 A (OHKI HIDEO ET AL) 28 septembre 1999 (1999-09-28) * revendications 1,3 *	1,4,6	C07C407/00 C07C409/12
A	GB 727 498 A (THE DISTILLERS COMPANY LTD) 6 avril 1955 (1955-04-06) * page 2, colonne 2, ligne 93 - ligne 118; revendications *	1,4,6	
A	FR 2 189 372 A (SUMITOMO CHEMICAL CO LTD) 25 janvier 1974 (1974-01-25) * revendications 1,2 *	1,4,6	

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
C07C

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
17 juillet 2002	Bonnevalle, E

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

EPO FORM 1503 03.82 (P04C48)

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

BO 8086
BE 20000797

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.

17-07-2002

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5959155 A	28-09-1999	JP 10175949 A	30-06-1998
		BE 1011622 A3	09-11-1999
		CN 1185434 A ,B	24-06-1998
		DE 19756878 A1	25-06-1998
GB 727498 A	06-04-1955	AUCUN	
FR 2189372 A	25-01-1974	JP 49020135 A	22-02-1974
		DE 2331892 A1	24-01-1974
		FR 2189372 A1	25-01-1974
		IT 985755 B	20-12-1974

EPO FORM P0463