



(51) Classification internationale des brevets :
C01B 3/32 (2006.01) **C21D 1/76** (2006.01)
C01B 31/18 (2006.01) **C22F 1/02** (2006.01)
C21D 1/74 (2006.0 1) **C23C 8/20** (2006.0 1)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR20 12/052927

(22) Date de dépôt international :
13 décembre 2012 (13.12.2012)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1250164 6 janvier 2012 (06.01.2012) FR

(71) Déposant : L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME
POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PRO-
CEDES GEORGES CLAUDE [FR/FR]; 75, Quai d'Or-
say, F-75007 Paris (FR).

(72) Inventeur : DOMERGUE, Didier; 13, rue de la Sablière,
F-91 120 Palaiseau (FR).

(74) Mandataire : MELLUL-BENDELAC, Sylvie; L'air Li-
quide S.A., Direction de la Propriété Intellectuelle, 75,
Quai d'Orsay, F-75321 Paris Cedex 07 (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv))

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : METHOD FOR GENERATING A MIXTURE OF GAS CONTAINING SUBSTANTIALLY EQUAL PROPORTIONS OF CARBON MONOXIDE AND HYDROGEN

(54) Titre : PROCÉDÉ DE GÉNÉRATION D'UN MÉLANGE DE GAZ CONTENANT DU MONOXYDE DE CARBONE ET DE L'HYDROGÈNE EN PROPORTIONS SENSIBLEMENT ÉGALES

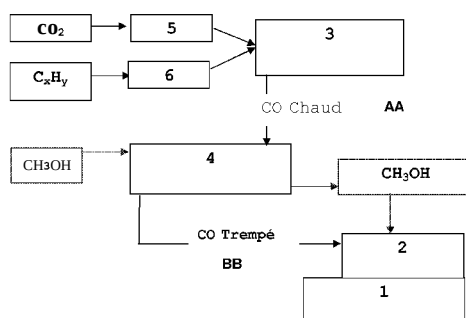


Figure 1 (unique).

AA Hot CO
BB Quenched CO

(57) Abstract : The invention relates to a method for generating an atmosphere intended for the heat treatment of metal parts in a furnace, according to which a mixture comprising gaseous CO and methanol in the form of fine droplets or vapour is introduced into at least one phase of the treatment cycle or at least one area of the heat treatment furnace, in such a way as to produce a reaction between the CO and the methanol in the furnace to form a mixture of hydrogen and CO according to the reaction: $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$, the CO having been obtained upstream of said introduction by means of a reaction between a hydrocarbon or a mixture of hydrocarbons and CO_2 in a CO generator.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

L'invention concerne un procédé de génération d'une atmosphère destinée au traitement thermique de pièces métalliques dans un four, selon lequel on procède à l'introduction, dans au moins une phase du cycle de traitement ou au moins une zone du four de traitement thermique, d'un mélange comportant du CO gazeux et du méthanol sous forme de fines gouttelettes ou de vapeur, de façon à réaliser à l'intérieur du four la réaction entre le CO et le méthanol pour former un mélange d'hydrogène et de CO selon la réaction : $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$, le CO ayant été obtenu en amont de ladite introduction par la réaction entre un hydrocarbure ou un mélange d'hydrocarbures et du CO_2 dans un générateur de CO.

Procédé de génération d'un mélange de gaz contenant du monoxyde de carbone et de l'hydrogène en proportions sensiblement égales

La présente invention concerne le domaine des traitements thermiques
5 de pièces métalliques.

Un des objectifs de la présente invention est de proposer un nouveau
procédé de fourniture d'une atmosphère à injecter dans des fours destinés au
traitement thermique ou thermochimique de pièces métalliques.

10 Les atmosphères visées par la présente invention doivent permettre
d'une part d'éviter une décarburation et une oxydation des pièces lorsqu'elles
sont diluées, et d'autre part être capables d'enrichir les pièces en carbone
(procédés de cémentation et de carbonitruration) lorsqu'elles sont non diluées.
Enfin une telle atmosphère doit pouvoir être produite dans des conditions
15 économiques, sécurisantes, et être aisée à manipuler.

Les atmosphères de traitement thermique répondant aux critères ci-
dessus contiennent généralement comme composants majoritaires de l'azote
qui possède un rôle neutre vis à vis des traitements visés ci-dessus, de
20 l'hydrogène qui protège contre l'oxydation, et du monoxyde de carbone qui à la
fois protège contre l'oxydation et la décarburation et permet si nécessaire de
réaliser un enrichissement en carbone (cémentation). On trouve également
dans ces atmosphères des composants minoritaires tels que du CO₂ et de l'eau
ou encore du méthane. L'atmosphère peut également être enrichie en
25 hydrocarbures (gaz naturel, propane...) afin d'influer sur les équilibres
chimiques.

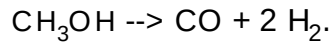
Parmi les méthodes traditionnellement utilisées actuellement pour
produire de telles atmosphères on peut citer les méthodes citées ci-dessous,
30 bien connues de l'homme du métier.

Tout d'abord, ces atmosphères peuvent être produites par ce que l'on
appelle des « générateurs endothermiques ». Ces générateurs produisent

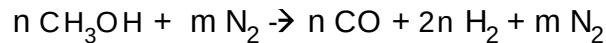
l'atmosphère à partir d'une réaction entre de l'air et un combustible (généralement du gaz naturel), réaction se produisant dans un réacteur catalytique chauffé à une température de l'ordre de 1000°C. Ce type d'atmosphère contient typiquement comme composants majoritaires 40% d'azote (N₂), 40% d'hydrogène (H₂), et 20% de monoxyde de carbone (CO). Les atmosphères produites par un générateur endothermique sont connues et utilisées depuis de nombreuses années, mais présentent l'inconvénient de nécessiter pour l'utilisateur l'investissement d'une machine de production dédiée. Par ailleurs, l'utilisation d'un générateur endothermique se révèle souvent peu flexible. La capacité de production s'adapte généralement difficilement au besoin réel et il est alors nécessaire de produire en permanence un débit supérieur au débit nécessaire. D'autre part, les teneurs des différents constituants du mélange sont fixées par la réaction se produisant dans le réacteur catalytique : s'il demeure possible de diminuer les teneurs en H₂ et CO par dilution à l'azote (procédé dit communément « endo dilué »), il n'est en revanche pas faisable industriellement d'augmenter les teneurs en CO et H₂ au-delà de 20% et 40% respectivement. En effet, pour augmenter les teneurs majoritaires il est nécessaire d'augmenter la teneur en oxygène au détriment de l'azote, ce qui pose des problèmes de sécurité et de tenue des matériaux.

Un autre méthode de fabrication bien connue est qualifiée de « in situ », ou « atmosphère de synthèse », par le fait que l'atmosphère est obtenue sans intervention d'un générateur extérieur, mais en procédant à l'injection directe dans le four d'un mélange des différents constituants gazeux nécessaires, ces constituants réagissant entre eux « in situ », dans une zone adaptée en température du four. Parmi ces atmosphères on trouve notamment les mélanges azote/méthanol. Le méthanol est le plus souvent injecté à l'aide d'une canne insérée dans le four de traitement thermique par un tube capillaire à l'aide d'un flux annulaire d'azote gazeux qui pulvérise le méthanol sous forme de fines gouttelettes pour l'entraîner dans le four. Sous l'effet de la température

du four qui peut s'élever typiquement à 900°C, la molécule de méthanol craque pour former du CO et H₂, selon la réaction suivante:



Le mélange formé contient ainsi deux fois plus d'hydrogène que de CO. Les atmosphères formées à partir d'azote et de méthanol permettent donc
5 notamment de synthétiser une atmosphère identique à celle produite par un générateur endothermique. Il est également possible, selon le ratio d'azote et de méthanol, d'obtenir une atmosphère plus riche en H₂ et CO. Ces atmosphères vont permettre en particulier de réaliser plus rapidement les
10 traitements de cémentation.



Le taux de CO varie alors typiquement entre 10 et 27 % du mélange
15 final.

Il faut signaler qu'en vue de supprimer l'apport d'azote, il a été proposé de craquer au goût à goût du méthanol pur ou en mélange avec d'autres liquides organiques, le taux de CO s'élève alors à 33%, mais cette méthode est peut retenue par l'industrie car elle génère beaucoup de suie et
20 est difficile à contrôler du point de vue de l'enrichissement en carbone.

Pour les traitements de cémentation ou carbonituration réalisés sous atmosphère gazeuse de type atmosphère de générateur ou atmosphère de synthèse, la rapidité du traitement est liée à la vitesse de transfert de carbone
25 entre l'atmosphère et la surface des pièces ou flux de carbone ϕ_c , qui peut s'exprimer de la façon suivante :

$$\phi_c = \beta (P_C - C_s)$$

où

C_s représente la teneur en carbone des pièces traitées, P_C
30 représente le potentiel carbone de l'atmosphère défini comme la teneur d'un clinquant en fer exposé à l'atmosphère pendant une durée infinie, β est le

coefficient de transfert de carbone qui est proportionnel au produit des teneurs en CO et H₂.

Le potentiel carbone peut être calculé selon la relation suivante dans l'hypothèse d'une atmosphère à l'équilibre :

$$p_c = \frac{100 \cdot CO^2/CO_2}{19.6 \cdot CO^2/CO_2 + 1.07 \cdot \exp(4798,6/r)}$$

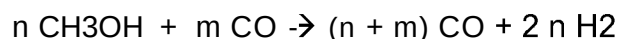
Le potentiel carbone est donc caractéristique de l'équilibre qui peut se faire entre la pièce et l'atmosphère, et le coefficient β caractérise la vitesse à laquelle cet équilibre peut être atteint.

Dans une recherche d'augmentation de productivité, on voit donc l'intérêt qu'il y a à augmenter les teneurs en CO et en H₂, afin de maximiser le flux de carbone au travers du potentiel carbone et du coefficient de transfert de carbone β .

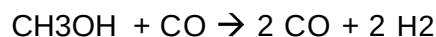
Une atmosphère contenant 50% de CO et 50% d'H₂ (donc un ratio 1) permettrait notamment de maximiser le coefficient de transfert de carbone β .

En effet, si l'azote est généralement utilisé comme gaz de propulsion, il est possible de remplacer celui-ci par du CO pour obtenir un mélange final de CO et H₂ proche de 50/50, n et m étant égaux à 1.

20



Avec $n = m = 1$



Toutefois le coût et la difficulté de mise en œuvre du CO conditionné en bouteille ou en cadre, lié à la très forte toxicité de cette molécule, rendent cette solution peu attractive.

On propose alors dans le cadre de la présente invention un nouveau procédé de fourniture d'une atmosphère de traitement thermique de pièces

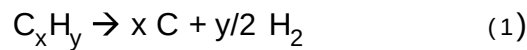
30

métalliques. Comme on le verra plus en détails dans ce qui suit, ce procédé peut être résumé ainsi :

- on génère du CO (typiquement sous quelques bars de pression), dans un générateur à partir d'un mélange d'hydrocarbure(s) et de CO₂, l'hydrocarbure pouvant être par exemple du C₂H₂, du C₂H₄, du C₃H₆ etc., ou un mélange de tels gaz.

L'objectif recherché ici est que cet hydrocarbure forme du carbone, pour que ce carbone soit consommé par le CO₂ pour former du CO selon les réactions :

10



et



15

On le sait la température au sein du réacteur est située dans la gamme allant de 650°C à 850°C, une grande surface d'alumine suffit, la réaction de combustion de la suie par le CO₂ étant fortement exothermique (175 Kjoule/môle), l'utilisation de catalyseur n'est pas nécessaire.

20

Notons que l'utilisation de l'acétylène à titre d'hydrocarbure est intéressante car le cracking est exothermique. Le maintien en température du réacteur en sera d'autant moins gourmand en énergie.

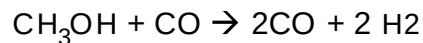
Dans le cas de l'utilisation de l'acétylène, les débits nécessaires pour générer 1 Nm³/h d'atmosphère sont de 0,1 17 Nm³/h de C₂H₂ et de 0,234 Nm³/h de CO₂.

25

- on réalise alors le couplage de ce CO ainsi généré extérieurement, avec du méthanol, en injectant l'ensemble CO/CH₃OH dans le four de traitement thermique par exemple selon les techniques bien connues déjà évoquées plus haut, pour réaliser la réaction in-situ traditionnelle.

30

L'invention concerne alors un procédé de génération d'une atmosphère destinée au traitement thermique de pièces métalliques dans un four, selon lequel on procède à l'introduction, dans au moins une phase du cycle de traitement ou au moins une zone du four de traitement thermique, d'un mélange comportant du
5 CO gazeux et du méthanol sous forme de fines gouttelettes ou de vapeur, de façon à réaliser à l'intérieur du four la réaction entre le CO et le méthanol pour former un mélange d'hydrogène et de CO selon la réaction :



le CO ayant été obtenu en amont de ladite introduction par la réaction
10 entre un hydrocarbure ou un mélange d'hydrocarbures et du CO₂ dans un générateur de CO.

L'injection du mélange CO/méthanol est préférentiellement réalisée dans une phase du cycle de traitement ou une zone du four de traitement thermique
15 dont la température est supérieure à 720 °C, et encore plus préférentiellement située dans l'intervalle allant de 750 °C à 1120°C.

Selon un des modes avantageux de mise en œuvre de l'invention, le gaz CO issu du générateur de CO est refroidi avant son injection dans le four,
20 par échange thermique dans un échangeur de chaleur avec le méthanol avant que celui-ci n'atteigne le four, la dite introduction de fluides comprenant donc l'injection du CO qui a été refroidi et l'injection du méthanol qui a été réchauffé durant l'échange thermique.

En effet, en sortie de réacteur une trempe du gaz permet d'en figer la
25 composition.

On peut néanmoins envisager des solutions moins complexes d'échange, telles qu'un classique refroidissement à l'eau.

On peut également ne pas tremper le gaz en sortie de réacteur et l'injecter directement dans le four via la canne d'injection.

30 Selon un autre des modes de mise en œuvre de l'invention, la régulation du potentiel carbone dans le four est réalisée par la prise en compte du ratio d'hydrocarbure et de CO₂ injectés dans le générateur de CO.

Ainsi à titre illustratif, si l'on a un générateur par four, le potentiel carbone du four sera avantageusement ajusté par le ratio $\text{CO}_2/\text{C}_x\text{H}_y$ injecté dans le générateur de CO : Si le potentiel est trop élevé on diminue le débit de C_xH_y ou on augmente le débit de CO_2 , s'il est trop faible on augmente le débit d'hydrocarbure ou on diminue le débit de CO_2 . Cet ajustement pourrait être fait directement dans le four, mais cela nécessiterait la mise en œuvre plus lourde d'une panoplie de gaz complémentaires.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la figure 1 (unique) annexée qui illustre une vue schématique partielle d'une installation d'élaboration d'une atmosphère de traitement thermique conforme à un mode de mise en œuvre de l'invention, on reconnaît sur cette figure les éléments suivants :

- la référence 1 désigne le four de traitement thermique, que l'on doit alimenter à l'aide de l'atmosphère requise, la référence 2 désigne la canne d'injection, de même type par exemple que celle utilisée classiquement dans les générations in-situ azote/méthanol ;

- on alimente un générateur 3 de CO à l'aide d'une source de CO_2 gazeux dont le débit est régulé via l'organe 5 et d'une source d'hydrocarbure gazeux, par exemple de l'acétylène, dont le débit est régulé via l'organe 6 ;

- on récupère donc en sortie de générateur 3 du CO dont la température est typiquement située dans la gamme [700 - 950] °C;

- avant de diriger ce CO vers la canne d'injection du four, on réalise un échange thermique entre ce CO « chaud » et du méthanol, dans l'échangeur 4, pour ramener la température du CO typiquement dans la gamme [100 - 250] °C, tandis que la température du méthanol est élevée dans la même opération jusqu'à typiquement 200 °C.

- et c'est donc ce CO « trempé » et ce méthanol « réchauffé » qui sont dirigés vers la canne d'injection 2.

Revendications

1. Procédé de génération d'une atmosphère destinée au traitement thermique de pièces métalliques dans un four (1), selon lequel on procède à l'introduction, dans au moins une phase du cycle de traitement ou au moins une zone du four de traitement thermique, d'un mélange comportant du CO gazeux et du méthanol sous forme de fines gouttelettes ou de vapeur, de façon à réaliser à l'intérieur du four la réaction entre le CO et le méthanol pour former un mélange d'hydrogène et de CO selon la réaction :



le CO ayant été obtenu en amont de ladite introduction par la réaction (3) entre un hydrocarbure ou un mélange d'hydrocarbures et du CO₂ dans un générateur de CO.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite introduction est réalisée dans une phase du cycle de traitement ou une zone du four de traitement thermique dont la température est supérieure à 720 °C, et encore plus préférentiellement située dans l'intervalle allant de 750 °C à 1120°C.

3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le gaz CO issu du générateur de CO est refroidi avant son injection dans le four, par échange thermique dans un échangeur de chaleur (4) avec le méthanol avant que celui-ci n'atteigne le four, la dite introduction de fluides comprenant donc l'injection du CO qui a été refroidi et l'injection du méthanol qui a été réchauffé durant l'échange thermique.

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on régule le potentiel carbone dans le four par la prise en compte du ratio d'hydrocarbure et de CO₂ dans le mélange injecté dans le générateur de CO.

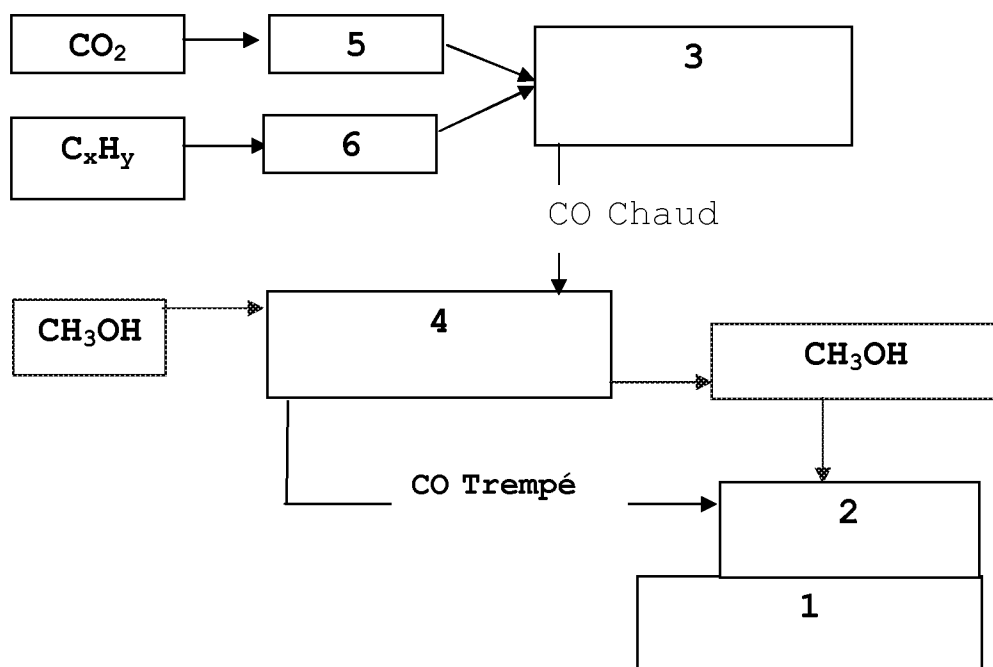


Figure 1 (unique)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2012/052927

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C01B3/32 C01B31/18 C21D1/74 C21D1/76 C22F1/02 C23C8/20 ADD. According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC														
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification System followed by classification symbols) C01B C21D C22F C23C Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal , WPI Data, COMPENDEX, INSPEC, CHEM ABS Data														
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%;">Category*</th> <th style="width: 70%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width: 20%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">Y</td> <td>FR 2 450 878 AI (AI R LIQUIDE AI R LIQUIDE [FR]) 3 October 1980 (1980-10-03) page 1, line 32 - page 2, line 40 claims -----</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">1-4</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">Y</td> <td>wo 2010/066979 AI (AI R LIQUIDE [FR] ; CHAFFOTTE FLORENT [FR] ; DOMERGUE DIDI ER [FR]) 17 June 2010 (2010-06-17) the whole document -----</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">1-4</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">A</td> <td>US 4 643 402 A (BRAHMBHATT SUDHI R R [US]) 17 February 1987 (1987-02-17) claims -----</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">1-4</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	Y	FR 2 450 878 AI (AI R LIQUIDE AI R LIQUIDE [FR]) 3 October 1980 (1980-10-03) page 1, line 32 - page 2, line 40 claims -----	1-4	Y	wo 2010/066979 AI (AI R LIQUIDE [FR] ; CHAFFOTTE FLORENT [FR] ; DOMERGUE DIDI ER [FR]) 17 June 2010 (2010-06-17) the whole document -----	1-4	A	US 4 643 402 A (BRAHMBHATT SUDHI R R [US]) 17 February 1987 (1987-02-17) claims -----	1-4
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
Y	FR 2 450 878 AI (AI R LIQUIDE AI R LIQUIDE [FR]) 3 October 1980 (1980-10-03) page 1, line 32 - page 2, line 40 claims -----	1-4												
Y	wo 2010/066979 AI (AI R LIQUIDE [FR] ; CHAFFOTTE FLORENT [FR] ; DOMERGUE DIDI ER [FR]) 17 June 2010 (2010-06-17) the whole document -----	1-4												
A	US 4 643 402 A (BRAHMBHATT SUDHI R R [US]) 17 February 1987 (1987-02-17) claims -----	1-4												
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.														
* Spécial catégories of cited documents : "A" document defining the général state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other spécial reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family														
Date of the actual completion of the international search 8 March 2013	Date of mailing of the international search report 18/03/2013													
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Van der Poel , Wim													

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2012/052927

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2450878	AI	03-10-1980	CA 1141960 AI 01-03-1983
			FR 2450878 AI 03-10-1980
			JP 55119121 A 12-09-1980
			JP 63047771 B 26-09-1988
			US 4279406 A 21-07-1981

W0 2010066979	AI	17-06-2010	EP 2376663 AI 19-10-2011
			FR 2939448 AI 11-06-2010
			JP 2012511633 A 24-05-2012
			US 2011272637 AI 10-11-2011
			W0 2010066979 AI 17-06-2010

US 4643402	A	17-02-1987	NONE

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2012/052927

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C01B3/32 C01B31/18 C21D1/74 C21D1/76 C22F1/02 C23C8/20	
ADD. Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB	
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C01B C21D C22F C23C	
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche	
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal , WPI Data, COMPENDEX, INSPEC, CHEM ABS Data	
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS	
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents
Y	FR 2 450 878 AI (AI R LIQUIDE AI R LIQUIDE [FR]) 3 octobre 1980 (1980-10-03) page 1, ligne 32 - page 2, ligne 40 revendi cati ons
Y	wo 2010/066979 AI (AI R LIQUIDE [FR] ; CHAFFOTTE FLORENT [FR] ; DOMERGUE DIDI ER [FR]) 17 jui n 2010 (2010-06-17) l e document en enti er
A	US 4 643 402 A (BRAHMBHATT SUDHI R R [US]) 17 févri er 1987 (1987-02-17) revendi cati ons
☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe	
* Catégories spéciales de documents cités:	
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 8 mars 2013	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 18/03/2013
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé Van der Poel , Wim

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2012/052927

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2450878	AI	03-10-1980	CA 1141960 AI	01-03-1983
			FR 2450878 AI	03-10-1980
			JP 55119121 A	12-09-1980
			JP 63047771 B	26-09-1988
			US 4279406 A	21-07-1981

W0 2010066979	AI	17-06-2010	EP 2376663 AI	19-10-2011
			FR 2939448 AI	11-06-2010
			JP 2012511633 A	24-05-2012
			US 2011272637 AI	10-11-2011
			W0 2010066979 AI	17-06-2010

US 4643402	A	17-02-1987	AUCUN	
