

⑲ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

⑪ N° de publication : **2 766 476**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

⑳ N° d'enregistrement national : **97 09284**

⑤① Int Cl⁶ : C 01 B 39/22, B 01 J 20/18 // B 01 D 53/02B 01 D
171:10

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 22.07.97.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 29.01.99 Bulletin 99/04.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : *CECA SA SOCIETE ANONYME —
FR.*

⑦② Inventeur(s) : PLEE DOMINIQUE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : ELF ATOCHEM SA.

⑤④ ADSORBANT ZEOLITIQUE AMELIORE POUR LA SEPARATION DES GAZ DE L'AIR ET SON PROCEDE
D'OBTENTION.

⑤⑦ On décrit des agglomérés de faujasite X de rapport Si/
Al = 1 dont, d'une part le liant inerte argileux a été transfor-
mé en zéolite active par zéolitisation dans une liqueur alcali-
ne, et qui ont été d'autre part soumis à un échange lithique
poussé. Ces adsorbants développent une capacité d'ad-
sorption d'azote (1 bar/ 25°C) d'au moins 26 cm³/ g, ce qui
en fait d'excellents adsorbants pour la séparation non cryo-
génique des gaz de l'air.

FR 2 766 476 - A1



DESCRIPTION

La présente invention est relative à des adsorbants pour la séparation non cryogénique des gaz industriels, et plus particulièrement pour la séparation de l'azote par adsorption dans des flux gazeux tels que l'air.

La séparation de l'azote de mélanges de gaz est à la base de plusieurs procédés non cryogéniques industriels, parmi lesquels la production d'oxygène à partir d'air par procédé PSA est l'un des plus importants. Dans cette application, l'air est comprimé et envoyé sur une colonne d'adsorbant ayant une préférence marquée pour la molécule d'azote. On produit ainsi pendant le cycle d'adsorption de l'oxygène à environ 94-95 % et de l'argon. Après une certaine durée, la colonne est dépressurisée puis maintenue à la pression basse, période pendant laquelle l'azote est désorbé. Une recompression est ensuite assurée au moyen d'une partie de l'oxygène produit et le cycle continue.

L'intérêt de ce procédé par rapport aux procédés cryogéniques réside dans la plus grande simplicité des installations et une plus grande aisance dans leur maintenance. La qualité de l'adsorbant utilisé reste la clé d'un procédé efficace et compétitif. La performance de l'adsorbant est liée à plusieurs facteurs, parmi lesquels on peut citer : la capacité d'adsorption en azote, qui sera déterminante pour dimensionner les tailles de colonne, la sélectivité entre azote et oxygène qui conditionnera le rendement de production (rapport entre l'oxygène produit et oxygène entré), la cinétique d'adsorption qui permettra d'optimiser la durée des cycles et d'améliorer la productivité de l'installation.

C'est pour ces raisons que la découverte d'adsorbants de plus en plus performants constitue un objectif important, à la fois pour les sociétés productrices de gaz et pour les sociétés fournissant les tamis moléculaires.

L'utilisation de tamis moléculaires comme adsorbants sélectifs de l'azote est une technologie bien connue. La famille de zéolites ayant un diamètre de pores d'au moins 0,4 nm (4 Å) a été proposée par Mc ROBBIE dans US 3,140,931 pour la séparation de mélanges oxygène / azote. La performance comparée des différentes formes ioniques des zéolites été examinée par Mc KEE dans US 3,140,933, en particulier celle de la forme lithium présentée comme la plus efficace en termes de sélectivité. L'intérêt de cette zéolite est resté limité du fait de la difficulté d'échanger la structure faujasite en une forme lithium. Il est connu depuis CHAO (US 4,859,217) que c'est à fort taux d'échange, typiquement supérieur à 88 %, que se révèlent pleinement les potentialités d'un tel adsorbant.

L'échange au moyen de l'ion calcium étant plus facile, c'est vers des structures faujasites échangées calcium ou vers des structures faujasites échangées au moyen de deux ions divalents, calcium plus strontium, que les efforts se sont portés (voir par exemple les brevets US 4,554,378 de COE et US 4,455,736 de SIRCAR). Dans la divulgation de COE, il est indiqué que l'état d'hydroxylation des ions échangés est particulièrement important sur les performances et que cet état peut être obtenu par une activation thermique particulière.

Dans la présente invention, il est question d'adsorbants granulés. Traditionnellement, ces adsorbants granulés sont constitués d'une poudre de zéolite, qui constitue l'élément actif, et d'un liant destiné à assurer la cohésion des cristaux sous forme de grains. Ce liant n'a aucune propriété adsorbante, sa fonction étant de conférer au grain une résistance mécanique suffisante pour résister aux vibrations et aux mouvements auquel il est soumis au cours des opérations de pressurisation et dépressurisation de la colonne.

Divers moyens ont été proposés pour pallier cet inconvénient du liant d'être inerte quant aux performances adsorbantes, parmi lesquels la transformation du liant, pour tout ou partie, en zéolite. Cette opération s'effectue facilement lorsqu'on utilise des argiles de la famille de la kaolinite, préalablement calcinés à des températures comprises entre 500°C et 700°C. Une variante consiste à fabriquer des grains de kaolin pur et à les zéolitiser : son principe est exposé dans "ZEOLITE MOLECULAR SIEVES" de D.W. BRECK, John Wiley and Sons, NEW YORK. La technologie en question a été appliquée avec succès à la synthèse de grains de zéolite A ou X, constitués jusqu'à 95 % en poids de la zéolite elle-même et d'un résiduel de liant non transformé (voir à cet effet HOWELL, US 3,119,660). D'autres liants appartenant à la famille de la kaolinite, comme l'halloysite, ont été transformés en zéolite, l'ajout d'une source de silice étant recommandé lorsque l'on veut obtenir une zéolite X ("ZEOLITE MOLECULAR SIEVES", BRECK, p. 320).

KUZNICKI et collaborateurs ont montré (US 4,603,040) que l'on peut transformer un aggloméré de kaolin en zéolite X de rapport Si/Al égal à 1. La réaction, pour être pratiquement complète, c'est-à-dire pour aboutir à la formation d'un grain constitué par environ 95 % de zéolite X, requiert cependant quelques 10 jours à 50°C, ce qui rend l'opération industriellement irréalisable. Elle est menée en combinant une période de mûrissement de 5 jours à 40°C avec une cristallisation consécutive à plus haute température. Le solide résultant est constitué de 80 % de faujasite et de 15 % de zéolite A.

JP-05163015 (Tosoh Corp.) enseigne que l'on peut former des grains de zéolite X à rapport Si/Al faible, de l'ordre de 1,0 en mélangeant une poudre de zéolite X de rapport Si/Al = 1 avec du kaolin, de la potasse, de la soude et de la carboxyméthylcellulose. On met en forme par extrusion. Les grains ainsi obtenus
5 sont séchés, calcinés à 600°C pendant 2 heures puis immergés dans une solution de soude et de potasse à 40°C pendant 2 jours.

En suivant les enseignements de ces deux documents, on peut préparer des solides résistants mécaniquement, constitués pour partie majoritaire de zéolite X dont le rapport Si/Al est sensiblement inférieur à celui des zéolites X
10 classiquement fabriquées par la voie gel dont le rapport Si/Al se situe entre 1,1 et 1,5. Ces procédés sont lourds et pèchent, soit par la durée excessive de réaction, soit par le nombre d'étapes mises en jeu. Il est d'autre part à craindre que le traitement thermique tel que revendiqué dans JP 05-163015, après l'étape de mise en forme, ne contribue à l'amorphisation du grain et que la digestion caustique
15 qui suit ait pour objet de la recristalliser, ce qui expliquerait la lenteur du procédé.

Dans la présente demande, Dans la présente demande, on réservera la dénomination LSX (mise pour Low Silica X) au pôle des zéolites X à faible rapport Si/Al, à savoir les zéolites X à rapport Si/Al = 1, en acceptant des écarts expérimentaux raisonnables autour de cette valeur unitaire, les valeurs inférieures
20 correspondant très certainement à des imprécisions de la mesure, et les valeurs supérieures à la présence d'inévitables impuretés à plus forte teneur en silice. On montre ici que l'on peut préparer des corps zéolitiques constitués d'au moins 95 % de zéolite LSX, en utilisant un procédé beaucoup plus simple et plus rapide, et
25 qu'à partir de ces corps, et que par échange au lithium on peut réaliser des adsorbants particulièrement performants en séparation azote / oxygène.

Le procédé par lequel on obtient des corps en zéolite LSX échangée au lithium (ci-après LiLSX) selon l'invention comprend les opérations suivantes :

- a) on soumet des corps en zéolite LSX à un ou plusieurs échanges
30 successifs avec une solution de chlorure de lithium à une température d'environ 100°C,

- b) on lave de façon répétée les corps échangés sous a), jusqu'à ce qu'on atteigne une faible teneur en chlorures sur le solide (inférieure à 0,02 % en poids),

35 - c) on sèche et on active thermiquement les produits lavés sous b) selon un mode ne produisant pas une dégradation hydrothermale de la structure zéolitique,

les corps de zéolite LSX étant les produits issus des opérations suivantes :

- i) agglomération d'une poudre de zéolite LSX avec un liant argileux contenant au moins 80 % d'une argile zéolitisable,

5 - ii) la mise en forme du mélange obtenu sous i),

- iii) son séchage à basse température, puis sa calcination à une température de 500 à 600°C,

- iv) la mise en contact du produit solide résultant de iii) avec une solution aqueuse caustique,

10 - v) lavage, séchage et activation à une température de 500 à 600°C.

La zéolitisation du liant se produit au cours de l'étape iv), par action de la solution caustique qui doit être au moins 0,5 molaire, et qui peut être une solution de soude et de potasse dans laquelle la potasse est présente à une teneur maximum de 30 % molaire (par rapport à l'ensemble soude + potasse). Il peut être
15 avantageux d'utiliser une solution de soude.

Lorsque la zéolitisation est effectuée à la soude, il est particulièrement avantageux d'y procéder sur colonne parce qu'ainsi on peut éliminer le potassium de la structure, l'avantage étant que lors de l'échange lithique ultérieur, on ne retrouvera pas de potassium dans les effluents lithiques, ce qui allège d'autant
20 leur traitement de recristallisation sélective.

On procède ici à une température suffisante pour obtenir une vitesse de zéolitisation raisonnable.

L'argile zéolitisable appartient à la famille de la kaolinite, de l'hallowysite, de la nacrite ou de la dickite. On utilise très simplement le kaolin.

25 L'opération d'échange lithique est opérée dans les conditions bien connues de l'homme du métier. On la conduit avantageusement sur colonne, pour minimiser la consommation de lithium.

On recommande l'activation des LiLSX sous c) selon le mode particulièrement respectueux de la structure qu'est l'activation à l'air chaud en colonne
30 selon le brevet EP 0421875.

Les exemples suivants illustrent l'invention.

EXEMPLE 1 : Préparation d'une faujasite LSX, selon l'art antérieur, en présence de potasse

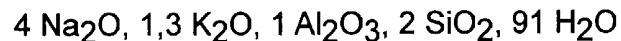
35 On synthétise une zéolite de type faujasite et de rapport Si/Al = 1, en mélangeant les solutions suivantes.

Solution A :

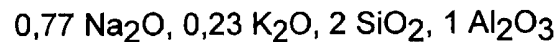
On dissout 136 grammes de soude, 73 grammes de potasse (exprimée en pur) dans 280 grammes d'eau. On porte à ébullition entre 100-115°C, puis l'on dissout 78 grammes d'alumine. Une fois la dissolution effectuée, on laisse refroidir et on complète avec de l'eau jusqu'à 570 grammes pour tenir compte de l'eau évaporée.

Solution B :

On mélange 300 grammes d'eau et 235,3 grammes de silicate de soude (25,5 % en SiO₂ ; 7,75 % en Na₂O) sous légère agitation. On ajoute la solution de silicate dans la solution d'aluminate en environ 2 minutes sous forte agitation au moyen d'une turbine défloculeuse de type RAYNERI tournant à 2500 tours / minute (vitesse périphérique = 3,7 m/s), puis on abandonne le gel formé à 60°C pendant 24 heures sans agitation. Après ce laps de temps, on observe une décantation importante, caractéristique du processus de cristallisation. On opère alors une filtration puis un lavage avec environ 15 ml d'eau par gramme de solide. Celui-ci est ensuite mis à sécher à 80°C en étuve. La composition du gel de synthèse est :



L'analyse chimique du solide résultant de la synthèse fournit une composition :



L'analyse par diffraction par rayons X confirme que la poudre formée est constituée de faujasite pratiquement pure, accompagnée de traces de zéolite A dont la teneur est estimée à moins de 2 %. Une mesure de capacité d'adsorption de toluène est effectuée, après calcination à 550°C pendant 2 heures, sous atmosphère inerte : on trouve une capacité de 22,5 % à 25°C et sous une pression partielle de 0,5.

EXEMPLE 2 : préparation d'une LiLSX agglomérée

Une partie de la poudre est mise en forme en mélangeant 42,5 grammes (exprimés en équivalent calciné), 7,5 grammes d'une argile fibreuse (exprimés en équivalent calciné), 1 gramme de carboxyméthylcellulose et l'eau adéquate pour pouvoir procéder à une extrusion sous forme d'extrudés de 1,6 mm de diamètre et d'environ 4 mm de long. Les extrudés sont mis à sécher à 80°C et sont ensuite

calcinés à 550°C pendant 2 heures sous atmosphère inerte. On procède alors à cinq échanges successifs au moyen de solutions de chlorure de lithium 1 M/l, à raison de 20 ml/g de solide. Chaque échange est poursuivi pendant 4 heures à 100°C, et des lavages intermédiaires sont effectués permettant d'éliminer l'excès de sel à chaque étape. A l'étape finale, on effectue 4 lavages à température ambiante, à raison de 20 ml/g, de façon à descendre la teneur en chlorures résiduels sur le tamis à moins de 0,05 %. Le solide résultant est caractérisé selon les tests suivants :

10	Capacité d'adsorption de toluène (25°C, /P ₀ = 0,5)	21 %
	Taux d'échange Li (%) (exprimé par Li ₂ O/(Li ₂ O + K ₂ O + Na ₂ O))	98,4 %

15 **EXEMPLE 3 : Préparation d'une LSX agglomérée à liant zéolitisé selon l'invention**

On utilise la poudre de zéolite LSX de l'exemple 1 en l'agglomérant, avec un mélange d'une argile de type montmorillonite (15 %), d'une argile de type kaolin (85 %), d'un peu de carboxyméthylcellulose et d'eau. L'extrusion achevée, on effectue un séchage à 80°C et une calcination à 600°C pendant 2 heures, sous atmosphère inerte exempte de vapeur d'eau.

On prépare une solution contenant 16,7 grammes de soude en pastilles, 7,7 grammes de potasse (exprimés en pur), dans 100 ml d'eau. On immerge 10 grammes de grains de zéolite fraîchement calcinés dans 17 ml de cette solution et l'ensemble est porté à 95°C, sans agitation.

25 Des prélèvements de solide sont effectués après 3, 6 et 24 heures, afin de suivre l'évolution de la cristallinité en fonction du temps. Chacun de ces prélèvements est lavé par immersion dans de l'eau à raison de 20 ml/g ; 4 lavages sont réalisés de la LSX agglomérée.

On effectue les mesures de capacité d'adsorption de toluène dans les conditions précédemment décrites et l'on trouve les valeurs suivantes :

30	LSX agglomérée (non traitée NaOH + KOH)	18,2 %
	LSX agglomérée (traitée NaOH + KOH, 3h de réaction)	21,7 %
35	LSX agglomérée (traitée NaOH + KOH, 6 h de réaction)	21,6 %
	LSX agglomérée	

(traitée NaOH + KOH, 24 h de réaction) 21,6 %

Les diagrammes de rayons X montrent essentiellement la présence de faujasite, avec quelques traces de zéolite A en quantité semblable à ce qui était mesuré sur la poudre avant agglomération. L'analyse chimique conduit à un rapport Si/Al global de 1,04, correspondant à l'objectif recherché. Le rapport Si/Al mesuré par R.M.N. du silicium est de 1,01 et correspond au rapport dans le réseau cristallin.

On démontre ainsi que l'on peut obtenir des grains de LSX dont la teneur en zéolite de type faujasite est au moins de 95 %, sur la base des capacités d'adsorption. On démontre par la même occasion que la réaction peut être rapide (moins de 3 heures), qu'elle n'exige pas de période de mûrissement, et quelle ne nécessite pas d'agent porogène en grande quantité, comme revendiqué dans US 4,603,040.

Le solide résultant du procédé est soumis à la même procédure d'échange que celle décrite dans l'exemple 1 et l'on obtient ainsi un adsorbant dont les caractéristiques sont les suivantes:

	Capacité d'adsorption de toluène (25°C -P/Po = 0,5)	23,9 %
20	Taux d'échange Li(%) (exprimé par Li ₂ O/Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O)	98,1 %

Exemple 4 : Préparation d'une LiLSX agglomérée à liant zéolitisé selon l'invention

On utilise la poudre de zéolite LSX de l'exemple 1 en l'agglomérant, avec un mélange d'une argile de type montmorillonite (15 %), d'une argile de type kaolin (85 %), d'un peu de carboxyméthylcellulose et d'eau. L'extrusion achevée, on effectue un séchage à 80°C et une calcination à 600°C pendant 2 heures, sous atmosphère inerte exempte de vapeur d'eau.

On immerge 10 grammes de ces agglomérés dans 17 ml d'une solution de soude à 220 g/l pendant 3 heures à 95°C. Les agglomérés sont ensuite lavés quatre fois par immersion dans l'eau.

On effectue les mesures de capacité d'adsorption de toluène dans les conditions précédemment décrites et l'on trouve les valeurs suivantes :

35	LSX agglomérée (non traitée)	18,2 %
	LSX agglomérée (traitée NaOH)	22,4 %

Cette LSX agglomérée a une meilleure capacité de toluène, qui reflète une meilleure cristallinité, que celle de l'exemple précédent. D'autre part, on confirme par R.M.N. du silicium que le rapport Si/Al du réseau cristallin est de 1,01.

5 Le solide résultant du procédé est soumis à la même procédure d'échange que celle décrite dans l'exemple 1 et l'on obtient ainsi un adsorbant dont les caractéristiques sont les suivantes:

	Capacité d'adsorption de toluène (25°C -P/P ₀ = 0,5)	24,3 %
10	Taux d'échange Li(%) (exprimé par Li ₂ O/Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O)	98 %

EXEMPLE 5 :

15 Les adsorbants lithiques des exemples 2, 3 et 4 sont testés par la mesure de leurs isothermes d'adsorption d'azote et d'oxygène à 25°C, après dégazage à 300°C pendant 15 heures sous vide de 0,002 mm Hg. On résume les résultats ci-dessous :

	Cap. N ₂ (1 bar) (cm ³ /g)	C N ₂ /C O ₂
Adsorbant témoin (Exemple 2)	23	6,5
(Adsorbant Exemple 3)	26,3	6,9
Adsorbant (exemple 4)	26	6,9

20 On en conclut que les adsorbants selon l'invention sont supérieurs aux adsorbants connus, principalement du fait de leur meilleure capacité d'adsorption, supérieure à 26 cm³/g.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour l'obtention de corps en zéolite constitués d'au moins 95 % de zéolite X ayant un rapport Si/Al égal à 1 échangée au lithium comprenant
5 les opérations suivantes :

- a) on soumet des corps en zéolite LSX à un ou plusieurs échanges successifs avec une solution de chlorure de lithium à une température d'environ 100°C
- b) au lavage répété des corps échangés sous a)
- 10 - c) au séchage et à l'activation thermique des produits lavés sous b), caractérisé en ce que les corps de zéolite LSX sont les produits issus des opérations suivantes :
 - i) agglomération d'une poudre de zéolite LSX avec un liant argileux contenant au moins 80 % d'une argile zéolitisable,
 - 15 - ii) la mise en forme du mélange obtenu sous i),
 - iii) son séchage à basse température, puis sa calcination à une température de 500 à 600°C,
 - iv) la mise en contact du produit solide résultant de iii) avec une solution aqueuse caustique au moins 0,5 molaire,
 - 20 - v) lavage, séchage et activation à une température de 500-600°C selon un mode ne produisant pas une dégradation hydrothermale de la structure zéolitique.

2. Procédé selon la revendication 1, dans laquelle la solution caustique
25 est une solution de soude et de potasse dans laquelle la potasse est présente à une teneur maximum de 30 % molaire (par rapport à l'ensemble soude + potasse)

3. Procédé selon la revendication 1, dans laquelle la solution caustique
est une solution de soude.

30

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le liant zéolitisable appartient à la famille de la kaolinite, de l'halloysite, de la nacrite ou de la dickite.

35 5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le liant zéolitisable est le kaolin.

6. La zéolite agglomérée résultant du procédé selon la revendication 4, caractérisée par sa capacité d'azote sous 1 bar et à 25°C supérieure ou égale à 26 cm³/g.

INSTITUT NATIONAL

RAPPORT DE RECHERCHE

PRELIMINAIRE

de la

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

FA 546875
FR 9709284

PROPRIETE INDUSTRIELLE

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
D, Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 9330 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 93-239799 XP002061107 & JP 05 163 015 A (TOSOH CORP) , 29 juin 1993 * abrégé *	1,4,5
A	---	2,3
Y	EP 0 297 542 A (UNION CARBIDE CORP) * revendications 1-7 * * page 3, ligne 36 - page 4, ligne 3 * * page 4, ligne 44 - ligne 47 *	1,4,5
A	---	6
D	& US 4 859 217 A	
D, A	US 3 119 660 A (HOWELL) * revendications 12,14,24 * * colonne 3, ligne 51 - colonne 4, ligne 10 * * colonne 5, ligne 7 - ligne 20 * * colonne 7, ligne 24 - colonne 8, ligne 65 * * colonne 12, ligne 50 - colonne 14, ligne 9 * * colonne 19, ligne 13 - ligne 21 *	1-5
A	EP 0 486 384 A (CECA SA) * le document en entier *	1,6
	-/--	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		B01J
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
8 avril 1998		Rigondaud, B
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		

1

EPO FORM 1503 03.92 (P04C13)

INSTITUT NATIONAL

de la

PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 546875
FR 9709284

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 9207 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A81, AN 92-052718 XP002061115 & JP 03 295 805 A (TOSOH CORP) , 26 décembre 1991 * abrégé *</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 9431 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class J01, AN 94-252505 XP002061089 & JP 06 183 725 A (TOSOH CORP) , 5 juillet 1994 * abrégé *</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1
A	<p>US 3 906 076 A (GOYTISOLO JORGE ALBERTO ET AL)</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
8 avril 1998		Rigondaud, B
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C13)