

ROYAUME DE BELGIQUE

BREVET D'INVENTION



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1008468A4

NUMERO DE DEPOT : 09400614

Classif. Internat. : C10M

Date de délivrance le : 07 Mai 1996

Le Ministre des Affaires Economiques,

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 28 Juin 1994 à 24H00 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : UNIVERSITE LIBRE DE BRUXELLES
Avenue F. D. Roosevelt 50, B-1050 BRUXELLES(BELGIQUE)

représenté(e)s par : VAN MALDEREN Eric, OFFICE VAN MALDEREN, Place Reine Fabiola
6/1 - B 1083 BRUXELLES.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE D'EXTRACTION DE METAUX LOURDS DES HUILES USEES.

INVENTEUR(S) : Fontana André, avenue den Doorn 40, B-1180 Bruxelles (BE); Braekman-Danheux Colette, avenue Thérèse 7, B-1640 Rhode-St.Genese (BE); Labani Motlagh Ali Asghar, avenue Van Goolen 18, B-1200 Bruxelles (BE); Jung Céline Gisèle, av. du Bois de la Cambre 184, B-1050 Bruxelles (BE)

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) demandeur(s).

Bruxelles, le 07 Mai 1996
PAR DELEGATION SPECIALE :

**L. WUYTS
CONSEILLER**

10 PROCEDE D'EXTRACTION DE METAUX LOURDS DES HUILES USEES.**Objet de l'invention.**

La présente invention porte sur un procédé permettant de valoriser les huiles usées et permettant
15 l'extraction de métaux et tout particulièrement de plomb.

La présente invention porte également sur la valorisation des huiles usées, et en particulier sur les utilisations de l'huile traitée par ce procédé.

20 Arrière-plan technologique de l'invention et état de la technique.

Il se produit fréquemment que les huiles usées ne sont pas utilisables pour un recyclage, ni même pour la combustion, par suite de leur teneur élevée en métaux lourds. Un exemple typique est constitué par les huiles de vidange,
25 qui sont fortement chargées en sels de plomb, généralement sous forme d'halogénures, provenant des additifs dans l'essence (plomb-tétra-alkyle, en particulier plomb-tétra-éthyle, etc.). Dans certaines applications, des additifs contenant des métaux sont également introduits comme
30 adjuvants dans les huiles.

Bien entendu, de telles huiles sont également chargées d'un grand nombre d'autres polluants, tels que des

composés polyaromatiques, particules carbonées, etc.

Des normes très strictes limitent la teneur en métaux lourds dans les fumées de combustion, ce qui rend très difficile l'utilisation de ces huiles usées pour la
5 combustion. Des limitations sont également imposées au transport des huiles usées, également à cause de leur teneur élevée en métaux lourds.

Divers procédés ont déjà été proposés pour traiter des huiles usées, et en particulier pour récupérer des huiles
10 utilisables.

A titre d'illustration d'un procédé permettant de récupérer les métaux à partir d'huiles hydrocarbonées lubrifiantes, on peut citer la publication EP-A-0 009 935. Le traitement des huiles a également fait l'objet des
15 publications EP-A-0 360 500, WO-92/22624 et WO-93/13190.

La plupart des techniques impliquent généralement la formation d'un précipité de sulfate de plomb au départ du plomb contenu dans l'huile sous forme d'halogénure, en recourant à des moyens physiques de séparation. Le plus
20 souvent, ces techniques impliquent également la séparation d'une phase aqueuse et d'une boue huileuse. En effet, du fait que l'halogénure de plomb est initialement présent dans la phase huileuse et qu'il est précipité par une solution aqueuse d'un sulfate ou d'acide sulfurique, le précipité de
25 sulfate de plomb se sépare très difficilement de la phase huileuse, où il reste inclus. Ces techniques sont lourdes, et surtout particulièrement lentes à mettre en oeuvre.

Dans le document EP-A-0 341 802, on propose de traiter une huile contenant des métaux lourds à l'aide d'une
30 solution aqueuse qui selon une forme d'exécution, contient de l'acide nitrique et du chlorure de sodium.

Il est symptomatique de constater que dans ce

brevet, le plomb ne semble pas constituer l'un des contaminants présents, et selon les indications apparaissant à la page 3, ligne 9, du document, la durée du traitement est de l'ordre de une à deux heures.

5 De telles techniques rendent bien entendu prohibitive la mise en oeuvre de ce procédé.

Buts de l'invention.

L'invention vise à fournir un procédé souple et simple qui permet tout d'abord d'éliminer les teneurs en
10 polluants sous forme de métaux lourds, et en particulier de plomb, de manière rapide et importante, notamment pour se conformer aux prescriptions réglementaires édictées sur le plan européen.

A titre complémentaire, l'invention vise également
15 à valoriser les constituants des huiles usées, c'est-à-dire essentiellement d'une part les constituants hydrocarbonés et d'autre part les métaux lourds, notamment le plomb.

A titre complémentaire, on vise à obtenir que les rejets sous forme d'émissions gazeuses dans le cas de
20 combustion de l'huile traitée et les rejets aqueux et autres après traitement possèdent une teneur minimale en contaminants.

Selon une forme d'exécution particulièrement avantageuse, on vise à obtenir que pratiquement l'intégralité
25 du plomb séparé soit valorisée.

Un autre but de l'invention est d'éviter de recourir à des solvants, grâce à l'utilisation exclusive, en plus de la phase huileuse résultant des hydrocarbures, uniquement de phases aqueuses.

Eléments caractéristiques de la présente invention.

La présente invention porte sur un procédé d'extraction de métaux lourds, en particulier de plomb, au départ d'huiles usées, caractérisé en ce qu'on traite les huiles usées à l'aide d'une solution aqueuse comprenant un acide minéral qui solubilise les métaux lourds de façon à former une phase dispersée, en ce qu'on soumet le mélange obtenu à un traitement par ultrasons et en ce qu'on sépare ensuite la phase huileuse de la phase aqueuse contenant les métaux lourds.

De préférence, la phase dispersée constituant le mélange se présente sous la forme d'une émulsion.

Ce procédé peut s'exécuter aussi bien en continu qu'en recourant à des étapes élémentaires successives qui seront décrites ci-après.

Parmi les acides minéraux, l'acide sulfurique est évidemment à exclure, puisqu'il formerait un précipité de sulfate de plomb dont les inconvénients ont été précités.

Les halogénures d'hydrogène, en particulier le chlorure d'hydrogène, peuvent être envisagés mais ils présentent l'inconvénient de former des émulsions relativement stables, ce qui ralentit le traitement.

La préférence sera accordée à l'utilisation de l'acide nitrique comme acide minéral, car tous les nitrates de métaux sont solubles. En outre, l'émulsion créée en mélangeant les huiles à la solution aqueuse comprenant l'acide nitrique se caractérise par une stabilité réduite, ce qui facilite la séparation d'une phase organique et d'une phase aqueuse.

Le fait d'avoir recours à des ultrasons permet de résoudre essentiellement le problème de lenteur des procédés selon l'état de la technique.

En effet, dans ce cas, il se produit un contact intime au sein de l'émulsion entre la phase aqueuse contenant l'acide minéral et la phase organique contenant initialement les métaux lourds tout en évitant une stabilisation excessive d'une émulsion. De ce fait, ces métaux passent aisément de la phase organique à la phase aqueuse.

De plus, le traitement par ultrasons permet d'obtenir une accélération de la déstabilisation de l'émulsion, et de ce fait, il peut être considéré comme un traitement de désémulsification.

De manière générale, on observe que la technique utilisée permet de réduire la quantité de cendres résiduelles après combustion, et ceci dans une mesure supérieure à la quantité de plomb réellement éliminée.

L'intérêt du procédé décrit ci-dessus réside dans le fait d'éviter le recours à des solvants, mais on constate également que l'usage de surfactants n'est pas nécessaire.

En outre, on observe que tout le procédé pour extraire les métaux lourds des huiles usées peut se dérouler en phase liquide sans qu'aucune précipitation de métaux lourds n'intervienne.

Selon une forme d'exécution particulièrement préférée de l'invention, le rapport de la phase huileuse à la phase aqueuse est de l'ordre de 1 à 4, l'acide nitrique étant dans ce cas à une concentration de l'ordre de 1,44M, c'est-à-dire une dilution de 10 par rapport à l'acide nitrique commercial dit "fumant". Il est cependant préférable que ce rapport soit plus proche de 1 / 9.

Selon une forme d'exécution particulièrement préférée, on traite ultérieurement à la décantation la solution aqueuse contenant les métaux lourds, et en particulier le plomb, afin d'obtenir une précipitation et une

régénération de ceux-ci. Plus particulièrement, on réalise une précipitation des métaux lourds contenus dans la phase aqueuse de préférence en ajoutant de l'acide sulfurique, de manière à précipiter au moins le plomb de la phase aqueuse
5 et à régénérer l'acide nitrique.

Le précipité obtenu contenant les métaux lourds, dans le cas particulier de l'utilisation d'acide sulfurique, est sous forme de sulfate de plomb, et pourra être utilisé dans les installations destinées à la récupération du plomb,
10 par exemple dans les circuits de batteries.

Selon une forme d'exécution encore préférée, la solution aqueuse récupérée après précipitation du plomb et qui est essentiellement exempte de métaux lourds, pourra être réutilisée dans le traitement initial d'extraction des métaux
15 lourds en mélangeant directement cette solution aux huiles usées.

Selon une autre forme d'exécution encore préférée, on effectue une saignée plomb avant la précipitation du plomb, de manière à ce que l'on puisse déjà recycler la
20 solution aqueuse contenant du plomb, mais qui a encore un pouvoir de démétallisation, directement à la sortie du séparateur (huile usée / solution aqueuse) vers le mélangeur huile usée contenant le plomb / solution acide. Dans ce cas, on effectue comme précédemment la précipitation du plomb sur
25 la saignée, et on peut à nouveau réutiliser la solution aqueuse régénérée essentiellement exempte de métaux lourds, provenant de la filtration après la précipitation du plomb afin de l'utiliser dès le départ en mélange avec l'huile usée contenant les métaux lourds.

30 De manière générale, les huiles traitées par le procédé selon la présente invention offrent de larges débouchés pour divers usages, en particulier comme adjuvant

destiné à la combustion ou comme adjuvant dans le solide carboné aggloméré résultant d'installations de pyrolyse d'ordures ménagères.

Selon une autre forme d'exécution, on peut également envisager de laver l'huile déplombée, à l'aide d'une solution de lavage.

Brève description des figures.

La figure 1 représente un flow sheet du procédé selon l'invention qui peut éventuellement être utilisé en discontinu dans le cas du déplombage des huiles usées.

La figure 2 représente le flow sheet du procédé selon une forme d'exécution particulière où on utilise l'acide nitrique dans la phase de réaction et l'acide sulfurique dans la phase de précipitation - régénération du plomb.

La figure 3 représente le flow sheet d'un procédé pouvant être utilisé en continu.

La figure 4 représente pour la forme d'exécution représentée à la figure 3, la teneur en plomb de la solution de lavage ainsi que la teneur en plomb de la saignée en fonction de la teneur en plomb de la boucle.

Description détaillée de plusieurs formes d'exécution de la présente invention.

L'huile usée utilisée est une huile fournie par "Joaquim Melquizo Labarte" (Espagne) contenant 1250 ppm de plomb après décantation avec une teneur en cendres de 1,8%, et dont la composition est (pourcentage en poids) :

- 83,3 % C,
- 9,3 % H,
- 0,8 % N,
- 1,2 % S,
- 1,2 % O.

D'autre part, on a préparé une solution aqueuse en diluant 10 fois l'acide nitrique commercial jusqu'à obtenir une concentration de 1,44 M. Ensuite, on mélange l'huile au sein d'un mélangeur avec la solution aqueuse et on soumet ce
5 mélange à un traitement par ultrasons en utilisant un dispositif Branson 250 thermostatisé à 25° C.

Ensuite, après le traitement, l'émulsion est décantée en deux phases qui sont analysées séparément pour obtenir la teneur en métaux lourds et plus particulièrement
10 en plomb par absorption atomique.

Une série de tests ont été réalisés avec des rapports volumiques huile usée / solution acide compris entre 0,1 et 1. On observe que plus le rapport est élevé, plus la stabilité de l'émulsion est grande, et de ce fait, plus la
15 séparation en deux phases devient difficile à réaliser.

Le tableau 1 représente le rendement de séparation en fonction du rapport huile / solution acide pour une durée de traitement par ultrasons de 3 minutes à 90 Watts, la solution acide étant à 0,1 M.

| 5 | Rapport huile / solution acide | Volumes avant traitement par ultrasons | | Volumes après traitement par ultrasons | | Rendement de la séparation (%) |
|----|--|--|-------------------|--|-------------------|--------------------------------------|
| | | Huile | Solution acide | Huile | Solution acide | |
| | 0,11 | 10 | 90 | 10 | 90 | 100 |
| | 0,25 | 20 | 80 | 20 | 80 | 100 |
| 10 | 0,43 | 30 | 70 | 35 | 65 | 93 |
| | 0,67 | 40 | 60 | 45 | 55 | 92 |
| | 1 | 50 | 50 | 58 | 42 | 84 |

Tableau 1.

15 On observe que pour un rapport huile / solution acide supérieur à 0,25, on obtient des émulsions stables qui deviennent particulièrement difficiles à détruire, de telle sorte que la proportion d'huile récupérée contient encore un quantité élevée d'eau.

20

Le tableau 2 représente l'évolution de la teneur en plomb de la phase organique en fonction du temps de traitement par ultrasons pour une puissance effective de 90 Watts, ainsi que le rendement de la séparation du plomb.

| | Traitement | Température (°C) | Temps (minutes) | Rendement extraction (%) |
|----|------------|---------------------|--------------------|--------------------------------|
| | A | 25 | 2 | 22 |
| | A | 25 | 5 | 45 |
| | A | 25 | 10 | 70 |
| 5 | B | 25 | 2 | 38 |
| | B | 25 | 5 | 82 |
| | C | 25 | 5 | 90 |
| | C | 40 | 2 | 90 |
| | C | 40 | 4 | 95 |
| 10 | C | 60 | 2 | 95 |
| | C | 60 | 4 | >95 |
| | C | 80 | 2 | 90 |
| | C | 80 | 4 | 95 |
| | D | 40 | 2 | >98 |
| 15 | D | 40 | 4 | >98 |

Tableau 2.

où le traitement A est discontinu, $\text{HNO}_3 = 0,15 \text{ M}$

le traitement B est discontinu, $\text{HNO}_3 = 0,7 \text{ M}$

le traitement C est discontinu, $\text{HNO}_3 = 1,5 \text{ M}$

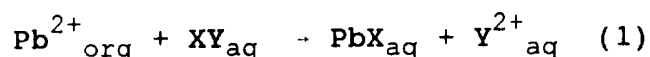
20 le traitement D est continu, $\text{HNO}_3 = 1,5 \text{ M}$

On observe que pour des temps de traitement relativement courts (de l'ordre de quelques minutes), on obtient déjà un rendement supérieur à 95%. Si l'on tente d'effectuer un procédé d'extraction du plomb sans effectuer l'étape du traitement par ultrasons, mais en utilisant un dispositif de mélange mécanique, que l'on obtient un taux d'extraction du plomb de seulement 38% après 2 minutes.

Ceci démontre que le traitement par ultrasons permet de manière surprenante d'accélérer l'extraction du plomb du fait d'un passage rapide des particules solides de la phase organique vers la phase aqueuse et d'une meilleure
5 déstabilisation ultérieure de l'émulsion en deux phases.

La figure 1 représente un flow sheet correspondant au procédé d'extraction de métaux lourds des huiles usées selon la présente invention, et concerne plus particulièrement l'extraction de plomb.

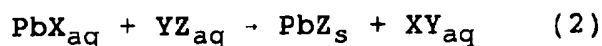
10 Une huile décantée contenant 1250 ppm de plomb est mélangée au sein d'un mélangeur à une solution aqueuse contenant un acide à 1,44 M selon la réaction :



Le mélange obtenu est ensuite soumis à un
15 traitement par ultrasons au sein d'un réacteur avant d'être séparé par simple décantation.

On observe que dans ce cas, bien que l'huile contienne encore un certain pourcentage d'eau, la teneur en plomb a diminué d'au moins un facteur 10.

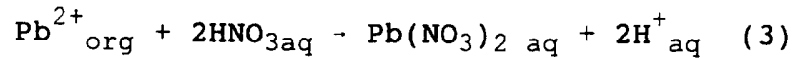
20 La solution aqueuse contenant la majorité du plomb est soumise à une précipitation en vue de régénérer ce plomb. La réaction est la suivante :



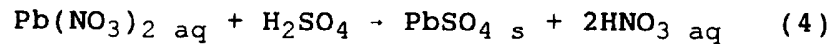
Le plomb est dans ce cas sous forme solide et est
25 séparé par filtration de la solution aqueuse. Avantageusement, la solution aqueuse "purifiée" peut être réutilisée comme solution acide nécessaire au traitement de solubilisation des métaux lourds présents dans les huiles usées.

30 La figure 2 représente une forme d'exécution préférée où l'acide minéral utilisé pour émulsifier l'huile contenant le plomb est l'acide nitrique (HNO_3). Dans ce cas,

la réaction peut s'écrire comme suit :



D'autre part, la précipitation du plomb est obtenue à l'aide de l'acide sulfurique (H_2SO_4) et la réaction de précipitation s'écrit :



Dans ce cas, les bilans précipitation - régénération sont représentés au tableau 3.

| Entrées (g) | | Sorties (g) | |
|-------------------------|----------------|-----------------|----------------|
| Eau | 9900 | Eau | 9900,029 |
| HNO_3 | 999,3 | HNO_3 | 1000 |
| PbNO_3 | 1,84 | PbSO_4 | 1,68 |
| H_2SO_4 | 0,544 | | |
| Eau | 0,029 | | |
| Total | 10901,7 | Total | 10901,7 |

Tableau 3.

Il convient de noter que le pH lors de la réaction de précipitation doit être maintenu en dessous de 1, afin d'éviter la précipitation des hydroxydes de plomb.

Après filtration, le sulfate de plomb obtenu peut être régénéré et utilisé par exemple dans l'industrie métallurgique du plomb.

La figure 3 représente une autre forme d'exécution où on effectue avant la précipitation du plomb une saignée plomb, de telle sorte que l'on régénère déjà la solution aqueuse directement à la sortie du séparateur.

Bien entendu, la solution aqueuse provenant de la filtration après précipitation du sulfate de plomb peut également être régénérée pour être utilisée dès le départ en

mélange avec l'huile plombée, l'acide nitrique étant régénéré.

De manière générale, la phase organique ne contiendra plus que quelques ppm de plomb (inférieur à 100
5 ppm. Une opération de lavage de l'huile ainsi traitée permet son utilisation comme carburant ou éventuellement comme additif à des carburants. A titre d'exemple, on pourra utiliser ces huiles traitées dans les hauts-fourneaux en injection aux tuyères.

10 Une seconde possibilité d'utilisation consiste à ajouter l'huile déplombée dans un processus de pyrolyse d'ordures ménagères (à 400 - 500 °C sous atmosphère confinée) en vue de permettre la récupération des hydrocarbures avec les fractions gaz et liquide du combustible, le résidu solide
15 de l'huile se présentant sous forme de semi-coke.

REVENDEICATIONS.

1. Procédé d'extraction de métaux lourds, en particulier de plomb, au départ d'huiles usées, caractérisé
5 en ce que l'on traite les huiles usées à l'aide d'une solution aqueuse comprenant au moins un acide minéral qui solubilise les métaux lourds de façon à former une phase dispersée, en ce que l'on soumet le mélange obtenu à un traitement par ultrasons et en ce que l'on sépare ensuite la
10 phase huileuse de la phase aqueuse contenant les métaux lourds.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la phase dispersée constituant le mélange se présente sous la forme d'une émulsion.

15 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'acide minéral utilisé est l'acide nitrique.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la solution
20 aqueuse contenant l'acide minéral utilisé est à une concentration inférieure à 2 M.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le rapport phase huileuse / phase aqueuse est au minimum de l'ordre de
25 1 à 4, et de préférence de 1 à 9.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on traite la solution aqueuse contenant les métaux lourds de façon à faire précipiter ces métaux lourds et à les séparer de la
30 solution aqueuse par filtration.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'on utilise l'acide sulfurique comme agent de

précipitation des métaux lourds.

8. Procédé selon la revendication 6 ou 7, caractérisé en ce que l'on régénère la solution aqueuse essentiellement exempte de métaux lourds comme solution acide
5 utilisée en mélange avec les huiles usées pour solubiliser les métaux lourds contenus dans les huiles usées.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, caractérisé en ce que l'on effectue une saignée plomb à la sortie du séparateur de la phase huileuse
10 / phase aqueuse contenant les métaux lourds et en ce que l'on régénère le reste de la solution aqueuse comme solution acide utilisée en mélange avec les huiles usées pour solubiliser les métaux lourds contenus dans ces huiles.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé
15 en ce que l'on traite la saignée plomb contenant la majorité des métaux lourds de façon à faire précipiter ces métaux lourds et à les séparer de la solution aqueuse par filtration, le reste de la solution aqueuse étant utilisé comme solution acide en mélange avec les huiles usées pour
20 solubiliser les métaux lourds contenus dans ces huiles.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on effectue un lavage de l'huile traitée à l'aide d'une solution de lavage.

25 12. Utilisation des huiles obtenues par le procédé d'extraction selon l'une quelconque des revendications précédentes comme agent de combustion ou additif à des carburants, notamment dans les hauts-fourneaux en mélange avec du coke ou dans un processus de pyrolyse d'ordures
30 ménagères.

13. Utilisation du précipité de plomb obtenu après précipitation de la phase aqueuse contenant les métaux lourds

obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 11 dans l'industrie métallurgique du plomb.

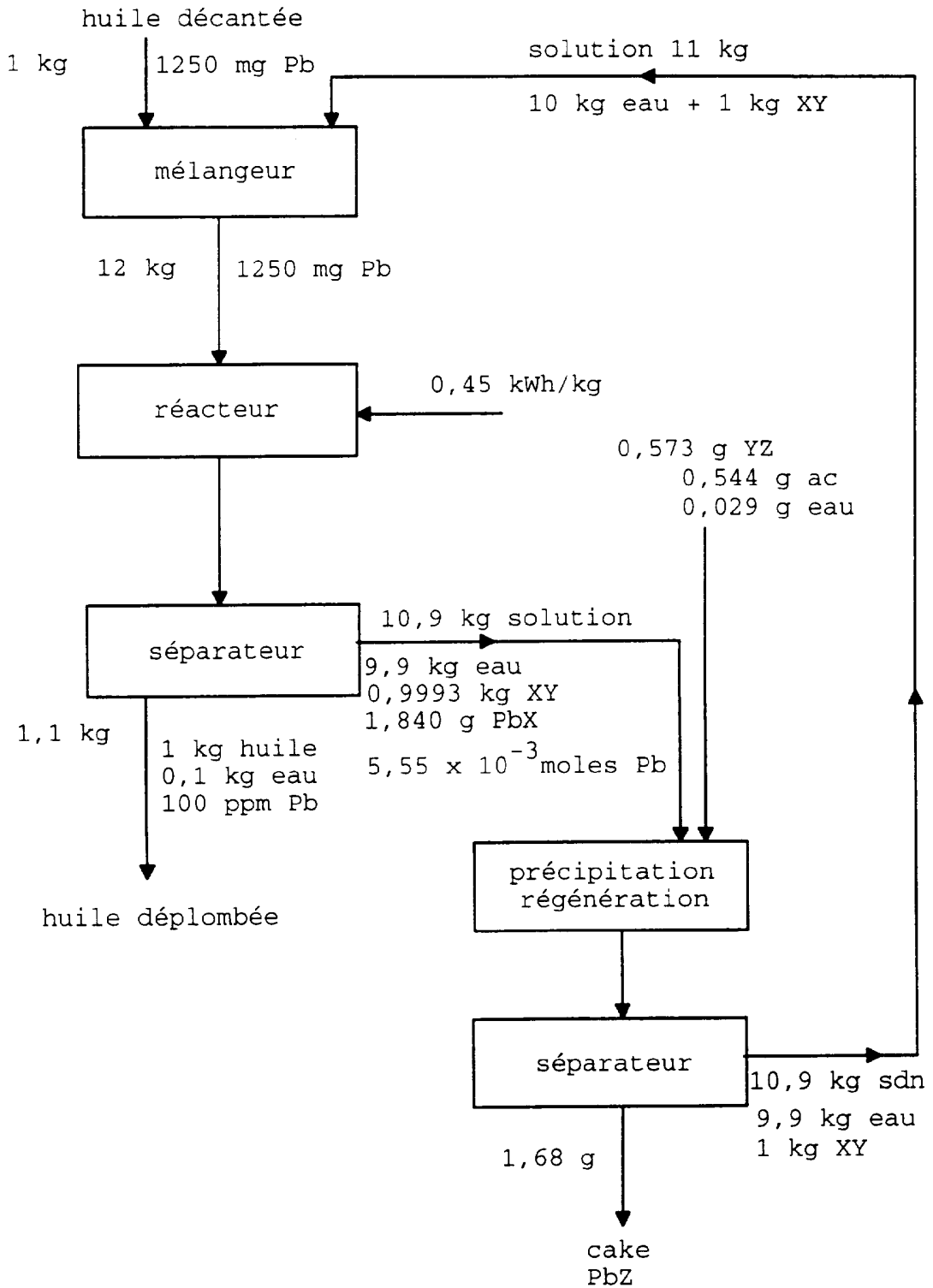


Fig. 1.

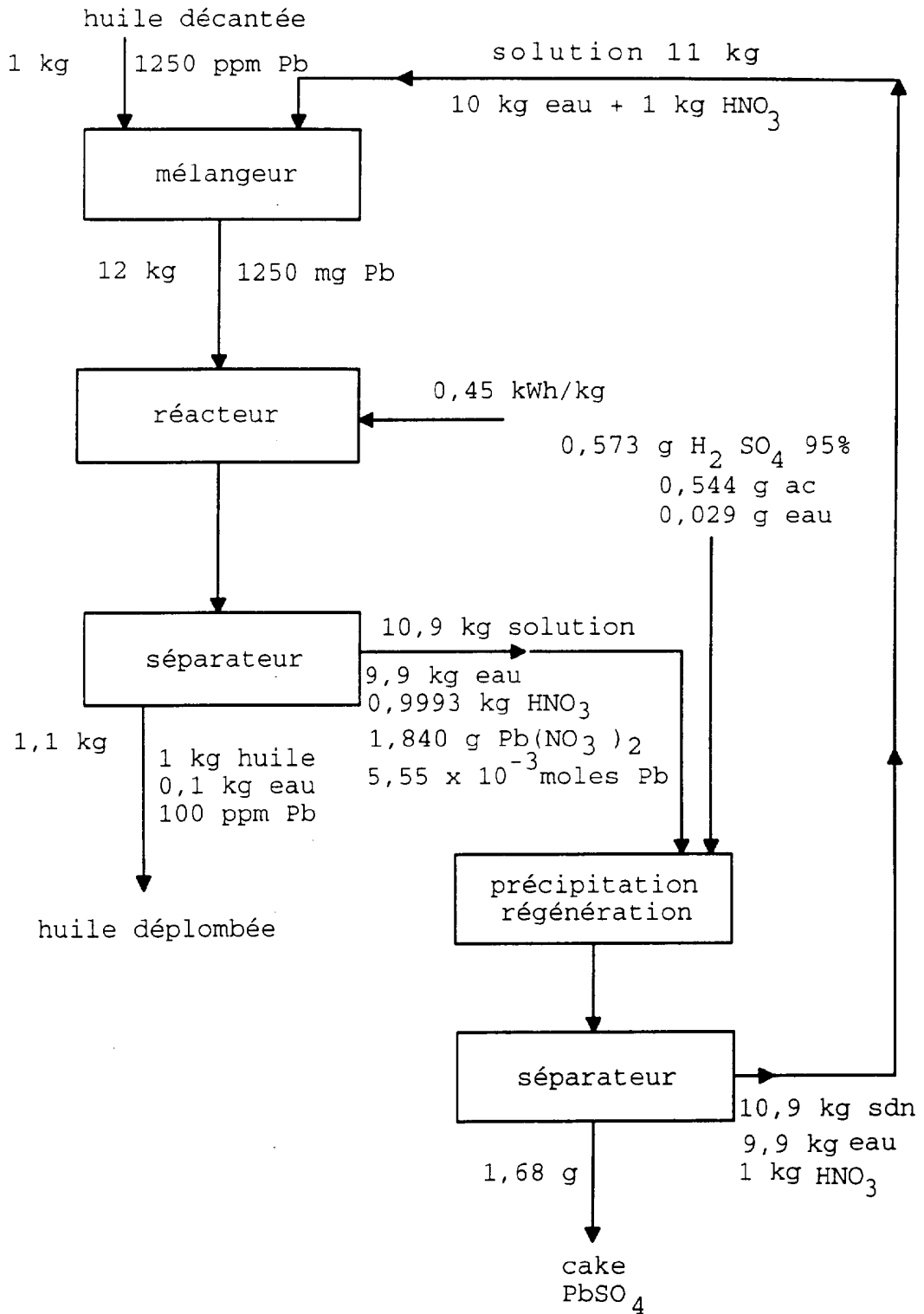


Fig. 2.

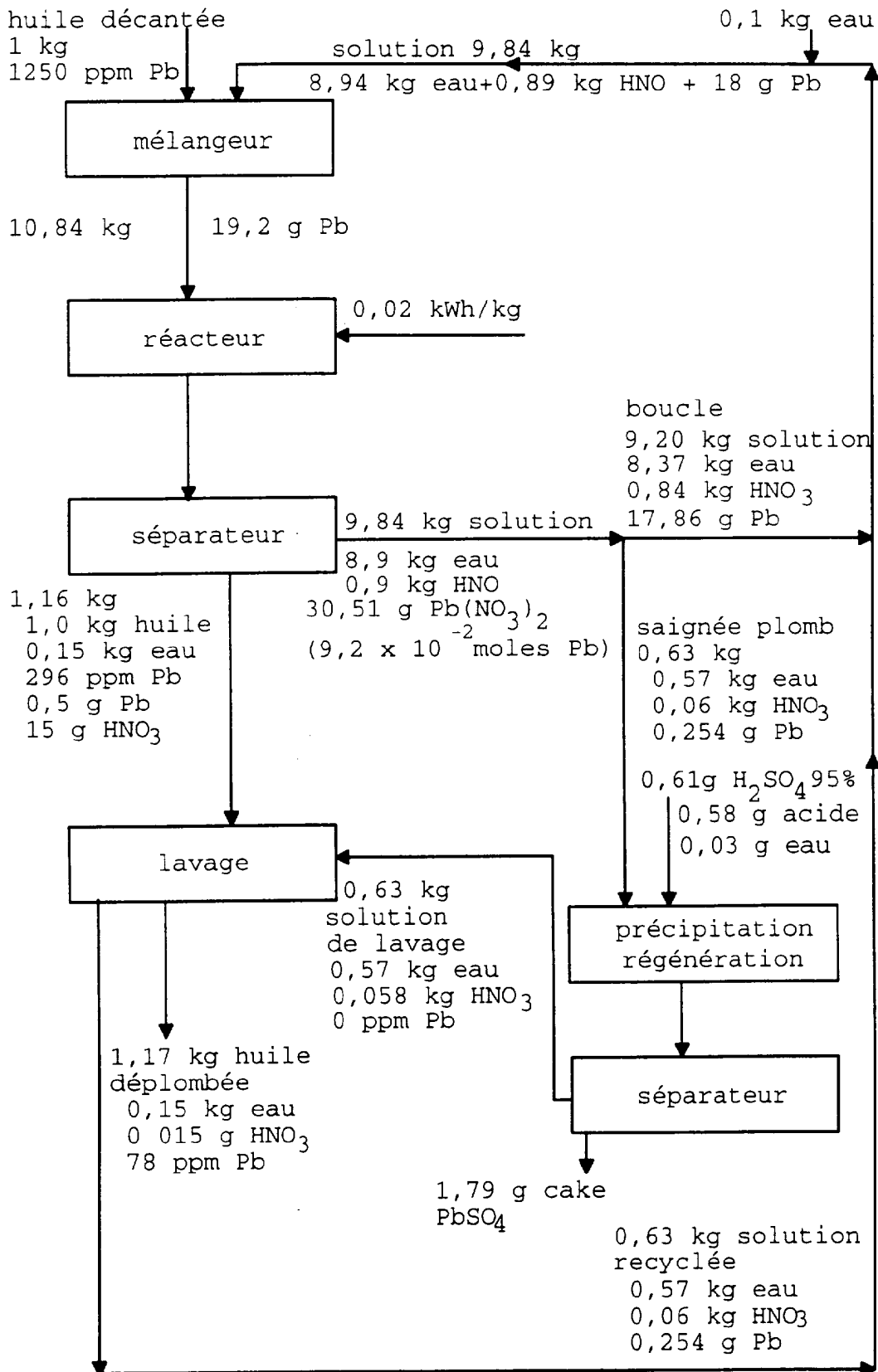


Fig. 3.



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 5151
BE 9400614

| 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.6) |
| D,Y | EP-A-0 341 802 (HURTER) * le document en entier * --- | 1-7 | C10M175/00 |
| Y | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 79, no. 5, 10 Septembre 1973, Columbus, Ohio, US; abstract no. 55686q, 'purification and recycling of lubricating oil wastes' page 147 ;colonne 2 ; * abrégé * & JP-A-7 325 002 (KUNIO) --- | 1-7 | |
| D,A | EP-A-0 009 935 (SALUSINSZKY AND ASSOCIATES) --- | | |
| A | US-A-3 594 314 (BILHARTZ ET AL) ----- | | |
| | | | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6) |
| | | | C10M C10G |
| | | Date d'achèvement de la recherche | Examineur |
| | | 13 Mars 1995 | Michiels, P |
| <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 : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>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</p> | | | |

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C48)

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

BO 5151
BE 9400614

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.

13-03-1995

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| EP-A-0341802 | 15-11-89 | AUCUN | |
| ----- | | | |
| JP-A-7325002 | | AUCUN | |
| ----- | | | |
| EP-A-0009935 | 16-04-80 | AT-T- 2546 | 15-03-83 |
| | | AU-B- 533444 | 24-11-83 |
| | | AU-A- 5087179 | 03-04-80 |
| | | US-A- 4250021 | 10-02-81 |
| ----- | | | |
| US-A-3594314 | 20-07-71 | AUCUN | |
| ----- | | | |