

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 727 636**

②1 N° d'enregistrement national : **94 14511**

⑤1 Int Cl<sup>6</sup> : B 01 J 23/72, 23/80, 23/84, 23/825, 21/04, 21/06,  
23/83, 29/06, 29/85, 29/83, 23/835, B 01 D 53/56, 53/94(B 01 J  
23/80, 103:20)(B 01 J 23/84, 103:46, 103:50, 23:84, 103:52)

**CETTE PAGE ANNULE ET REMPLACE LA PRECEDENTE**

⑫ **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②2 Date de dépôt : 02.12.94.

③0 Priorité :

⑦1 Demandeur(s) : RHONE POULENC CHIMIE — FR.

⑦2 Inventeur(s) : BARTHE PHILIPPE, MACAUDIERE  
PIERRE et SEGUELONG THIERRY.

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 07.06.96 Bulletin 96/23.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire :

⑤4 **COMPOSITIONS CATALYTIQUES A BASE DE CUIVRE POUR LA REDUCTION DES EMISSIONS DES OXYDES  
D'AZOTE.**

⑤7 La présente invention concerne une composition cata-  
lytique pour la réduction des émissions des oxydes d'azote  
en présence d'au moins un hydrocarbure et/ou un com-  
posé organique contenant de l'oxygène, caractérisée en ce  
qu'elle comprend du cuivre et au moins un autre élément  
choisi parmi le zinc et les groupes VIa, IIb, IVb et Vb de la  
classification périodique.

L'autre élément peut être plus particulièrement le molyb-  
dène, le tungstène, le gallium, l'indium, l'étain et le bismuth.

**FR 2 727 636 - A1**



**COMPOSITIONS CATALYTIQUES A BASE DE CUIVRE POUR LA REDUCTION  
DES EMISSIONS DES OXYDES D'AZOTE**

**RHONE-POULENC CHIMIE**

5

La présente invention concerne des compositions catalytiques à base de cuivre pour la réduction des émissions des oxydes d'azote en présence d'au moins un hydrocarbure et/ou un composé organique contenant de l'oxygène.

10 On sait que la réduction des émissions des NOx des gaz d'échappement des moteurs d'automobile est effectuée à l'aide de catalyseurs "trois voies" qui utilisent stoechiométriquement les gaz réducteurs présents dans le mélange. Tout excès d'oxygène se traduit par une détérioration brutale des performances du catalyseur.

Or, certains moteurs comme les moteurs diesel ou les moteurs essence  
15 fonctionnant en mélange pauvre (lean burn) sont économes en carburant mais émettent des gaz d'échappement qui contiennent en permanence un large excès d'oxygène de l'ordre de 5 à 15%. Un catalyseur trois voies standard est donc sans effet sur les émissions en NOx de ces moteurs. Par ailleurs, la limitation des émissions en NOx est rendue impérative par le durcissement des normes en post combustion automobile.

20 Il existe donc un besoin réel d'un catalyseur pour la réduction des émissions des NOx.

Par ailleurs, il est intéressant de disposer de catalyseurs pouvant commencer à fonctionner à des températures relativement basses.

L'objet principal de l'invention est donc de fournir une composition catalytique  
25 ayant un effet pour la réduction des émissions des NOx.

Un autre objet est de fournir une composition catalytique utilisable à basse température.

Dans ce but, la composition catalytique selon l'invention pour la réduction des émissions des oxydes d'azote en présence d'au moins un hydrocarbure et/ou un  
30 composé organique contenant de l'oxygène est caractérisée en ce qu'elle comprend du cuivre et au moins un autre élément choisi parmi le zinc et les groupes VIa, IIIb, IVb et Vb de la classification périodique.

D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention apparaîtront encore plus complètement à la lecture de la description qui va suivre.

35 La classification périodique des éléments à laquelle il est fait référence dans la description est celle publiée dans le Supplément au Bulletin de la Société Chimique de France n° 1 (janvier 1966).

Comme on l'a indiqué plus haut, la composition catalytique comprend du cuivre et au moins un élément choisi parmi le zinc et les groupes VIa, IIIb, IVb et Vb de la classification périodique.

Selon des modes de réalisation particuliers de l'invention, les éléments du groupe  
5 VIa sont le molybdène et le tungstène, ceux du groupe IIIb le gallium et l'indium et ceux du groupe IVb et Vb l'étain et le bismuth.

Selon une variante de l'invention, les compositions catalytiques peuvent en outre comprendre un support.

Comme support on peut employer tout support utilisé habituellement dans le  
10 domaine de la catalyse, comme, par exemple,  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$  ou  $SiO_2$ , les oxydes de lanthanides tel  $CeO_2$ , ces supports pouvant être éventuellement dopés, ou encore les oxydes type spinelle, les zéolites, les silicates, les phosphates de silicoaluminium cristallins, les phosphates d'aluminium cristallins, ces silicates ou phosphates pouvant  
15 comprendre des substituants métalliques comme par exemple le titane, le fer, le magnésium, le zinc, le manganèse, le cobalt, le gallium, le lanthane, le cuivre, le molybdène, le chrome, le germanium ou le bore.

On peut utiliser plus particulièrement comme support  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$  et les spinelles comme par exemple  $MgAl_2O_4$ .

Pour l'alumine, on peut mentionner notamment les alumines issues de la  
20 déshydratation rapide d'au moins un hydroxyde d'aluminium tel que la bayérite, l'hydrargillite ou gibbsite, la nordstrandite et/ou d'au moins un oxyhydroxyde d'aluminium tel que la boehmite, la pseudoboehmite et le diaspoire.

Selon une variante particulière on peut utiliser une alumine stabilisée. Comme élément stabilisant on peut citer les terres rares, le baryum, le silicium et le zirconium.  
25 Comme terre rare on peut mentionner tout particulièrement le lanthane ou le mélange lanthane néodyme.

Pour l'oxyde de titane, on peut aussi utiliser un oxyde stabilisé par exemple par une terre rare comme le lanthane, le baryum, le strontium, le phosphore, le silicium, le zirconium ou l'aluminium.

30 Le cuivre et les éléments décrits ci-dessus peuvent être présents dans la compositions sous différents types de phases généralement sous forme d'un mélange d'oxydes ou d'oxydes mixtes. Dans le cas des compositions avec support, ces mélanges d'oxydes ou ces oxydes mixtes peuvent contenir certains éléments du support.

Les proportions respectives de cuivre et du ou des autres éléments peuvent varier  
35 dans de larges limites. L'invention s'applique donc aux compositions dans lesquelles le cuivre est majoritaire en pourcentage atomique comme à celles où le ou les éléments précités sont majoritaires.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention et notamment dans le cas de compositions comprenant du gallium, de l'étain, du zinc, du bismuth, du tungstène et de l'indium, le cuivre et les éléments sont présents dans les proportions identiques (50% - 50% atomique) ou très proches.

5 Dans le cas des compositions avec support, les proportions entre le cuivre, l'autre éléments et le support peuvent elles aussi varier largement. Généralement, cette proportion est comprise entre 1 et 50% et plus particulièrement 10 et 50% exprimée en teneur atomique en cuivre et autre élément par rapport à la somme d'atomes de cuivre et de l'autre élément et de moles de support.

10 Les compositions de l'invention peuvent enfin comprendre des métaux précieux du type utilisé classiquement en catalyse et notamment en catalyse de post-combustion automobile.

On peut citer comme exemple de métaux, le platine, le palladium, l'iridium, le ruthénium et le rhodium, le palladium étant préféré.

15 Les compositions catalytiques de l'invention peuvent être préparées par tout procédé permettant d'obtenir un mélange intime des constituants des compositions de l'invention. Différents procédés peuvent être mentionnés à titre d'exemple.

Selon un premier procédé, ces compositions sont obtenues par chamottage de précurseurs du cuivre et des éléments et, éventuellement, du support.

20 Ces précurseurs sont généralement des oxydes, des hydroxydes, des carbonates ou des oxalates. Ils sont mélangés et broyés puis éventuellement mis en forme sous pression, par exemple pastillés. Le mélange est ensuite calciné.

Selon un second procédé, on forme tout d'abord une solution ou une barbotine de sels du cuivre et des éléments et, éventuellement, du support.

25 A titre de sels, on peut choisir les sels d'acides inorganiques comme les nitrates, les sulfates ou les chlorures.

On peut aussi utiliser les sels d'acides organiques et notamment les sels d'acides carboxyliques aliphatiques saturés ou les sels d'acides hydroxycarboxyliques. A titre d'exemples, on peut citer les formiates, acétates, propionates, oxalates ou les citrates.

30 Ensuite, soit on fait précipiter la solution ou la barbotine par addition d'un agent précipitant en présence du support, soit on l'atomise avant calcination.

Dans ce dernier cas, on peut utiliser un sol à la place d'un sel du cuivre et des éléments.

35 Selon un autre procédé et dans le cas de compositions comprenant un support, on procède par imprégnation du support par une solution du cuivre et des éléments précités. Après imprégnation, le support est éventuellement séché puis il est calciné. Les solutions utilisables sont les mêmes que celles qui ont été décrites plus haut.

Pour cette préparation par imprégnation, on peut effectuer soit une co-imprégnation du cuivre et des éléments, soit procéder en deux temps.

Dans ce cas, on imprègne d'abord le support par une solution d'un sel de cuivre. On sèche éventuellement le support. Dans un deuxième temps, on imprègne le support  
5 par une solution de l'autre élément. On sèche éventuellement et on calcine le support ainsi imprégné. Il est tout à fait possible d'autre part de procéder dans un ordre inverse et d'effectuer, dans un premier temps, l'imprégnation par l'élément précité et, dans un deuxième temps, d'effectuer l'imprégnation par le cuivre.

On utilise plus particulièrement l'imprégnation à sec. L'imprégnation à sec consiste  
10 à ajouter au produit à imprégner un volume d'une solution aqueuse de l'élément qui est égal au volume poreux du solide à imprégner.

Les compositions de l'invention peuvent se présenter sous diverses formes telles que granulés, billes, cylindres ou nid d'abeille de dimensions variables. Les compositions peuvent aussi être utilisées dans des systèmes catalytiques comprenant  
15 un revêtement (wash coat) à base de ces compositions, sur un substrat du type par exemple monolithe métallique ou en céramique.

L'invention concerne enfin un procédé de réduction des émissions des oxydes d'azote à partir d'un mélange comprenant un hydrocarbure et/ou un composé organique contenant de l'oxygène mettant en oeuvre les compositions catalytiques ou  
20 les systèmes catalytiques qui viennent d'être décrites. Ce procédé peut être mis en oeuvre plus particulièrement pour le traitement des gaz d'échappement de moteurs à combustion interne, notamment de moteurs diesel ou de moteurs fonctionnant en mélange pauvre.

Les hydrocarbures qui peuvent être utilisés comme agent réducteur pour  
25 l'élimination des NOx sont notamment les gaz ou les liquides des familles des carbures saturés, des carbures éthyléniques, des carbures acétyléniques, des carbures aromatiques et les hydrocarbures des coupes pétrolières comme par exemple le méthane, l'éthane, le propane, le butane, le pentane, l'hexane, l'éthylène, le propylène, l'acétylène, le butadiène, le benzène, le toluène, le xylène, le kérosène et le gaz oil.

30 Les composés organiques contenant de l'oxygène peuvent être notamment les alcools du type par exemple alcools saturés comme le méthanol, l'éthanol ou le propanol; les éthers comme l'éther méthylique ou l'éther éthylique; les esters comme l'acétate de méthyle et les cétones.

L'invention concerne enfin l'utilisation d'une composition ou d'un système  
35 catalytique tels que décrits ci-dessus à la fabrication de catalyseurs pour post combustion automobile.

Des exemples vont maintenant être donnés.

Dans ces exemples, les compositions sont testées de la manière suivante pour évaluer leurs performances catalytiques.

1,5 g du catalyseur en poudre sont chargés dans un réacteur en quartz.

Le mélange réactionnel à l'entrée du réacteur a la composition suivante (en volume) :

- NO = 300 vpm
- C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> = 300 vpm
- O<sub>2</sub> = 10%
- CO<sub>2</sub> = 10%
- H<sub>2</sub>O = 10%
- N<sub>2</sub> = qsp 100%

Le débit global est de 10 NL/h.

La VVH est de l'ordre de 10000 h<sup>-1</sup>.

Les signaux de NO et NO<sub>x</sub> (NO<sub>x</sub> = NO + NO<sub>2</sub>) sont enregistrés en permanence ainsi que la température dans le réacteur.

Les signaux de NO et NO<sub>x</sub> sont donnés par un analyseur de NO<sub>x</sub> ECOPHYSICS, basé sur le principe de la chimie-luminescence.

L'activité catalytique est mesurée à partir des signaux NO et NO<sub>x</sub> en fonction de la température lors d'une montée en température programmée de 20 à 700°C à raison de 3,75°C/mn et à partir des relations suivantes :

- Le taux de conversion en NO (TNO) en % qui est donné par :

$T(\text{NO}) = 100(\text{NO}^\circ - \text{NO}) / \text{NO}^\circ$  avec NO<sup>°</sup> signal de NO à l'instant t = 0 qui correspond au début de la programmation de température.

- Le taux de conversion globale des NO<sub>x</sub> (TNO<sub>x</sub>) en % qui est donné par :

$T(\text{NO}_x) = 100(\text{NO}_x^\circ - \text{NO}_x) / \text{NO}_x^\circ$  avec NO<sub>x</sub><sup>°</sup> signal de NO<sub>x</sub> à l'instant t = 0 qui correspond au début de la programmation de température.

Enfin, on entend par surface spécifique, la surface spécifique B.E.T. déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 3663-78 établie à partir de la méthode BRUNAUER - EMMETT- TELLER décrite dans le périodique "The Journal of the American Society, 60, 309 (1938)".

## EXEMPLES

### 1) Synthèse des catalyseurs

On utilise comme matières premières du nitrate de cuivre (Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O), du nitrate de gallium (Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) en solution, du nitrate d'indium (In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) en solution, du chlorure d'étain (SnCl<sub>4</sub>), du nitrate de zinc (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) en solution, du nitrate de bismuth

en solution, du métatungstate d'ammonium (  $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$  ) et de l'heptamolybdate d'ammonium  $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24})$ .

Le support utilisé est de l'alumine non dopée, calcinée à 1080°C pendant 8 h pour ramener sa surface spécifique à 37 m<sup>2</sup>/g avant dépôt des éléments actifs.

- 5 La teneur atomique en élément actif est de 10% calculé comme suit :  

$$([\text{Cu}] + [\text{X}]) / ([\text{Cu}] + [\text{X}] + [\text{Al}_2\text{O}_3]) = 0,10$$
avec X = Mo, Ga, Sn, Zn, Bi, In et W.  
où [ ] représente le nombre de moles de l'espèce considérée  
Pour préparer les compositions catalytiques, le protocole opératoire est le suivant :
- 10 - Imprégnation à sec du cuivre, l'alumine présentant un volume poreux de 0,70 cm<sup>3</sup>/g.  
- Séchage à l'étuve (110°C, 2 h).  
- Imprégnation à sec du second élément X .  
- Séchage à l'étuve (110°C, 2 h).  
- Calcination sous air à 750 pendant 2h, montée à 5°C/mn.
- 15 Les produits obtenus ont les caractéristiques suivantes :  
Exemple 1 : [Cu] = 5% et [Ga] = 5% atomique, calcination à 750°C, SBET = 23 m<sup>2</sup>/g.  
Exemple 2 : [Cu] = 7% et [Mo] = 3% atomique, calcination à 750°C, SBET = 18,5 m<sup>2</sup>/g.
- 20 Exemple 3 : [Cu] = 9% et [Mo] = 1% atomique, calcination à 750°C, SBET = 18,5 m<sup>2</sup>/g.  
Exemple 4 : [Cu] = 5% et [Sn] = 5% atomique, calcination à 750°C, SBET = 18m<sup>2</sup>/g.  
Exemple 5 : [Cu] = 5% et [Zn] = 5% atomique, calcination à 750°C, BET = 23,5m<sup>2</sup>/g.
- 25 Exemple 6 : [Cu] = 5% et [Bi] = 5% atomique, calcination à 750°C, SBET = 18m<sup>2</sup>/g.  
Exemple 7 : [Cu] = 5% et [In] = 5% atomique, calcination à 750°C, SBET = 22m<sup>2</sup>/g.
- 30 Exemple 8 : [Cu] = 5% et [W] = 5% atomique, dans ce cas on a procédé d'abord par l'imprégnation à sec du support par le métatungstate d'ammonium puis dans un deuxième temps on a réalisé l'imprégnation par le cuivre, calcination à 750°C, SBET = 25,3m<sup>2</sup>/g.

- 35 2) Les performances catalytiques sont données dans les tableaux I à VIII ci-dessous :

Tableau IExemple 1

Températures	TNO	TNO <sub>x</sub>
250	0	0
300	19,4	14,5
350	29,6	23,9
400	32,2	15,4
450	40,1	10,1
500	37,4	8,3
550	31,8	4,9
600	27,5	2,7
650	24,7	1,6

5

Tableau IIExemple 2

Températures	TNO	TNO <sub>x</sub>
200	0	0,8
250	4,2	2,8
300	14,5	8,4
350	25	17
400	15,2	4,7
450	21,3	2,1
500	29,3	3,2
550	27,5	1,3
600	24,5	0



Tableau IIIExemple 3

Températures	TNO	TNO <sub>x</sub>
200	0	0
250	1,1	1,2
300	7,7	7,6
350	21,1	19
400	15	10,8
450	18,3	7,1
500	25,5	8,7
550	25,2	6,8
600	23	5,4
650	21,1	5,1

5

Tableau IVExemple 4

Températures	TNO	TNO <sub>x</sub>
200	0,8	0,7
250	1,2	1,2
300	11,3	9,5
350	11,3	4,9
400	34,5	8,5
450	44,3	11,6
500	37,3	7,1
550	31,3	3,5
600	27,9	1,9
650	26,8	0

10

Tableau VExemple 5

Températures	TNO	TNO <sub>x</sub>
250	0	0
300	8,5	3,9
350	23,8	17,7
400	26,3	13,8
450	35,1	3,7
500	33,6	2,6
550	29,1	0,5
600	25,9	0

5

Tableau VIExemple 6

Températures	TNO	TNO <sub>x</sub>
300	0,3	0
350	20,5	16,2
400	30,6	16,4
450	25,1	0

Tableau VII10 Exemple 7

Températures	TNO	TNO <sub>x</sub>
250	0	0
300	5,8	2,5
350	24,4	23,1
400	37,4	18,7
450	37,5	7,6
500	32,5	6,2
550	25,9	4,4
600	21,9	2,6
650	18,5	0,9

Tableau VIIIExemple 8

<b>Températures</b>	<b>TNO</b>	<b>TNO<sub>x</sub></b>
200	0	0
250	6,3	6,3
300	19,9	19,9
350	35,6	36,6
400	19,7	17,4
450	21,2	9,3
500	23,2	6,4
550	20,8	4,6
600	17,1	1,8
650	15,1	0,7
700	13,2	0,3

## **REVENDICATIONS**

- 1- Composition catalytique pour la réduction des émissions des oxydes d'azote en présence d'au moins un hydrocarbure et/ou un composé organique contenant de l'oxygène, caractérisée en ce qu'elle comprend du cuivre et au moins un autre élément choisi parmi le zinc et les groupes VIa, IIIb, IVb et Vb de la classification périodique.
- 2- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que les éléments du groupe VIa sont le molybdène et le tungstène, ceux du groupe IIIb le gallium et l'indium et ceux du groupe IVb et Vb l'étain et le bismuth.
- 3- Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un support qui peut être plus particulièrement choisi parmi l'alumine, la silice, l'oxyde de titane, l'oxyde de zirconium, les oxydes de lanthanides, les oxydes de type spinelle, les zéolites, les silicates, les phosphates de silicoaluminium cristallins, les phosphates d'aluminium cristallins.
- 4- Système catalytique caractérisé en ce qu'il comprend un revêtement à base d'une composition selon l'une des revendications précédentes sur un substrat.
- 5- Procédé de préparation d'une composition selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'on imprègne le support précité par une solution d'un des éléments précités puis on calcine le support ainsi imprégné.
- 6- Procédé de réduction des émissions des oxydes d'azote à partir d'un mélange comprenant un hydrocarbure et/ou un composé organique contenant de l'oxygène, notamment pour le traitement des gaz d'échappement de moteurs à combustion interne, caractérisé en ce qu'on utilise une composition catalytique selon l'une des revendications 1 à 3 ou un système selon la revendication 4.
- 7- Utilisation d'une composition selon l'une des revendications 1 à 3 ou d'un système catalytique selon la revendication 4 à la fabrication de catalyseurs pour post combustion automobile.

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	EP-A-0 519 120 (N.E. CHEMCAT CORP.) * page 6, ligne 34 - ligne 58; revendications 1-5 * ---	1-7
X	FR-A-2 582 964 (NIPPON SHOKUBAI KK CO. LTD.) * revendications 1-8 * ---	1-7
X	GB-A-1 413 949 (HITACHI SHIPBUILDING & ENGINEERING CO. LTD.) * revendications 1-3 * ---	1-7
X	US-A-4 221 768 (NIPPON SHOKUBAI KK CO. LTD.) * colonne 1, ligne 7 - ligne 32; revendications 1-15 * ---	1-7
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9427 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E36, AN 94-220731 & JP-A-06 154 609 (RIKEN CORP), 3 Juin 1994 * abrégé * ---	1-3,6,7
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9406 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class H06, AN 94-045143 & JP-A-06 000 383 (TOYO KOGYO CO), 11 Janvier 1994 * abrégé * ---	1-3,6,7
	-/--	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. CL. 6)
		B01D B01J
Date d'achèvement de la recherche 18 Août 1995		Examinateur Eijkenboom, A
<p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></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 &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>		

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 9403 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class H06, AN 94-018558 &amp; JP-A-05 317 726 ( TOYO KOGYO CO) , 3 Décembre 1993 * abrégé *</p> <p>-----</p>	1-3,6,7
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
Date d'achèvement de la recherche 18 Août 1995		Examineur Eijkenboom, A
<p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></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</p> <p>Δ : membre de la même famille, document correspondant</p>		