(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) **N° de publication :** **2 848 784**

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

(21) **N° d'enregistrement national :** **02 16311**

(51) Int Cl[7] : **A 24 D 3/16,** A 24 D 1/04, B 01 D 53/86

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 20.12.02.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 25.06.04 Bulletin 04/26.

(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 :**

(71) **Demandeur(s) :** *RHODIA ELECTRONICS AND CATALYSIS Société par actions simplifiée* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** FAJARDIE FRANCK et VERDIER STEPHAN.

(73) **Titulaire(s) :**

(74) **Mandataire(s) :** RHODIA SERVICES.

(54) CIGARETTE COMPRENANT DANS SON FILTRE UN CATALYSEUR A BASE D'OXYDE DE CERIUM POUR LE TRAITEMENT DES FUMEES.

(57) L'invention concerne une cigarette qui comprend un filtre et qui est caractérisée en ce que le filtre contient, en tant que catalyseur pour le traitement des fumées, un composé à base d'au moins un élément choisi parmi l'étain, le bismuth, le titane, le praséodyme, le manganèse et ceux des groupes VIII et IB de la classification périodique sur un support à base d'oxyde de cérium.

Le catalyseur du filtre permet l'oxydation du CO en CO_2 et le piégeage des NOx.

FR 2 848 784 - A1

CIGARETTE COMPRENANT DANS SON FILTRE UN CATALYSEUR A BASE D'OXYDE DE CERIUM POUR LE TRAITEMENT DES FUMEES

La présente invention concerne une cigarette comprenant dans son filtre un catalyseur à base d'oxyde de cérium pour le traitement des fumées.

On sait que les fumées de cigarettes contiennent de nombreux composés dont on cherche à réduire au maximum la teneur. Ces composés sont mentionnés en particulier dans l'article de D. Hoffmann and I. Hoffmann, *J. Toxicol. Environ. Health*, 1997, 50, 307. On peut citer notamment le monoxyde de carbone, les oxydes d'azote NOx, les composés soufrés, les composés organiques du type nitrosamines, aldéhydes, hydrocarbures ou amines aromatiques et les composés organiques ayant des fonctions carboxyliques.

L'objet de l'invention est la mise au point d'un catalyseur susceptible d'éliminer ces composés, notamment le monoxyde de carbone et/ou les oxydes d'azote, ou d'en réduire la teneur dans les fumées.

Dans ce but, la cigarette selon l'invention comprend un filtre et elle est caractérisée en ce que le filtre contient, en tant que catalyseur pour le traitement des fumées, un composé à base d'au moins un élément choisi parmi l'étain, le bismuth, le titane, le praséodyme, le manganèse et ceux des groupes VIII et IB de la classification périodique sur un support à base d'oxyde de cérium.

Le catalyseur du filtre permet l'oxydation du CO en CO_2. Il peut aussi catalyser l'oxydation des composés organiques du type décrit plus haut. Le catalyseur de l'invention peut aussi agir comme piège à NOx. Les deux fonctions d'oxydation et de piège peuvent s'exercer simultanément ou séparément.

D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention apparaîtront encore plus complètement à la lecture de la description qui va suivre, ainsi que des divers exemples concrets mais non limitatifs destinés à l'illustrer.

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

Par terre rare on entend les éléments du groupe constitué par l'yttrium et les éléments de la classification périodique de numéro atomique compris inclusivement entre 57 et 71.

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 Chemical Society, 60, 309 (1938)".

Selon l'invention, le catalyseur présent dans le filtre comprend un ou plusieurs éléments du groupe comprenant l'étain, le bismuth, le titane et le praséodyme et le manganèse.

Ce catalyseur peut aussi comprendre un ou plusieurs éléments des groupes VIII ou IB.

Comme éléments de ces groupes, on peut mentionner notamment le palladium, le platine, le ruthénium, le cuivre et l'or. Le platine et l'or peuvent être utilisés tout particulièrement.

Les teneurs en élément précité du catalyseur ne sont pas critiques, elles correspondent aux teneurs généralement utilisées dans les catalyseurs pour obtenir une activité catalytique. A titre d'exemple, la teneur en élément précité est comprise généralement entre 0,01% et 25% et plus particulièrement entre 0,01% et 10%. Encore plus particulièrement, et ceci s'applique notamment au cas du platine, du palladium, de l'or, de l'argent et des éléments des deux dernières lignes des groupes VIII et IB, cette teneur peut être comprise entre 0,01% et 5%, ou encore entre 0,01% et 2%. Ces teneurs sont exprimées en pourcentage massique de l'élément métal par rapport à l'oxyde (ou aux oxydes) qui constitue le support.

Le terme support doit être pris dans un sens large pour désigner, dans le composé catalytique, le ou les constituants qui vérifient au moins une des caractéristiques suivantes : ils sont majoritaires dans le composé ; ils sont sans activité catalytique propre ; ils présentent une activité catalytique non équivalente à celle de l'élément supporté; et l'élément supporté est présent essentiellement en surface de ces constituants. Pour simplifier, on parlera dans la suite de la description de support et de phase active ou supportée mais on comprendra que l'on ne sortirait pas du cadre de la présente invention dans le cas où un élément décrit comme appartenant à la phase active ou supportée était présent dans le support, par exemple en y ayant été introduit lors de la préparation même du support.

En ce qui concerne le support, on peut utiliser plus particulièrement les oxydes de cérium à haute surface spécifique. On entend par là les oxydes de cérium qui présentent une surface spécifique élevée même après avoir été exposés à des températures élevées.

On peut ainsi mentionner les oxydes de cérium décrits dans les demandes de brevet EP-A-153227, EP-A-153228, EP-A-239478, EP-A-275733. Ces oxydes peuvent présenter des surfaces d'au moins $85 m^2/g$,

notamment d'au moins 100m^2/g, après calcination à une température comprise entre 350 et 450°C sur une durée de 6 heures par exemple.

On peut utiliser aussi l'oxyde de cérium décrit dans EP-A-300852 qui présente une surface spécifique d'au moins 15m^2/g après calcination à une température comprise entre 800°C et 900°C pendant 2 heures au moins ou encore l'oxyde de cérium décrit dans EP-A-388567 qui présente une surface d'au moins 190m^2/g après calcination à une température comprise entre 350°C et 450°C pendant 2 heures au moins avec en outre aussi une surface spécifique d'au moins 15m^2/g après calcination à une température comprise entre 800°C et 900°C sur la même durée.

Comme support intéressant et aussi à haute surface spécifique, on peut utiliser encore des compositions à base d'un oxyde de cérium et d'un oxyde de zirconium. Les proportions respectives en cérium et en zirconium dans ces compositions peuvent varier dans une large gamme par exemple dans un rapport en masse oxyde de cérium/oxyde de zirconium compris entre 1/99 et 99/1. Toutefois, on peut utiliser plus particulièrement les compositions pour lesquelles on a une proportion atomique cérium/zirconium d'au moins 1.

On peut citer ainsi l'oxyde de cérium décrit dans EP-A-207857 qui présente une surface spécifique supérieure à 10 m^2/g jusqu'à une température de 900°C. Cet oxyde peut présenter notamment une teneur en oxyde de zirconium comprise entre 1 et 20% par rapport au poids de l'oxyde cérique. On peut aussi mentionner la composition à base d'oxyde de cérium et d'oxyde de zirconium qui fait l'objet de EP-A-605274 et dans laquelle le zirconium est en solution solide dans l'oxyde de cérium. Cette composition peut présenter une surface spécifique d'au moins 30 m^2/g après calcination à 800°C pendant 6 heures.

On peut encore utiliser, comme support, des compositions à haute surface spécifique du type à base d'un oxyde de cérium et d'un oxyde de zirconium et d'au moins un oxyde choisi parmi l'oxyde de scandium et les oxydes de terres rares autres que le cérium.

De telles compositions sont notamment décrites dans EP-A-906244. Dans ce dernier document les compositions présentent une proportion atomique cérium/zirconium d'au moins 1 ainsi qu'une surface spécifique d'au moins 35m^2/g après calcination 6 heures à 900°C. Cette surface peut être plus particulièrement d'au moins 40m^2/g. Elle peut être encore plus particulièrement d'au moins 45m^2/g.

Ces compositions peuvent répondre à la formule $Ce_XZr_YM_ZO_2$ dans laquelle M représente au moins un élément choisi dans le groupe comprenant

le scandium et les terres rares à l'exception du cérium et z présente de préférence une valeur d'au plus 0,3 et qui peut être plus particulièrement comprise entre 0,02 et 0,2, le rapport x/y peut être compris entre 1 et 19, plus particulièrement entre 1 et 9 et encore plus particulièrement entre 1,5 et 4, les valeurs des bornes autres que 0 étant incluses et x, y et z étant liés par la relation x+y+z=1.

On peut aussi utiliser comme support un composé à base d'un oxyde de cérium et d'un oxyde d'un autre élément A qui peut être l'aluminium, le silicium ou une terre rare autre que le cérium. Cette terre rare peut être plus particulièrement le lanthane, le néodyme et le praséodyme. Comme support de ce type on peut se référer de nouveau aux produits décrits dans EP-A-207857 dont la teneur en élément A précité peut être comprise notamment entre 1 et 20% par rapport au poids de l'oxyde cérique et qui présentent une surface spécifique supérieure à 10 m^2/g jusqu'à une température de 900°C.

Des supports utilisables sont aussi ceux constitués par les composés décrits dans EP-A-802824 qui sont à base d'un oxyde de cérium et d'au moins un oxyde de fer, de manganèse et de praséodyme. La quantité de fer, de manganèse ou de praséodyme dans les compositions décrites dans ce dernier document peut varier dans de larges limites. Généralement, cette proportion peut aller jusqu'à un rapport massique exprimé en oxyde de fer, de manganèse ou de praséodyme par rapport à l'oxyde de cérium de 50%. Elle est habituellement d'au moins 0,5%. Cette proportion peut ainsi être comprise entre 1 et 40%, notamment entre 1 et 20%, plus particulièrement entre 1 et 10%. Selon une variante, la composition peut comprendre en outre du zirconium. Enfin, les compositions de ce type présentent après calcination 6 heures à 400°C une surface spécifique d'au moins $10m^2/g$, de préférence d'au moins $60m^2/g$ et plus particulièrement d'au moins $80m^2/g$.

Comme support il est encore possible d'utiliser pour la présente invention un composé à base d'un oxyde de cérium et d'au moins un oxyde d'un autre élément métallique M choisi dans le groupe constitué par le fer, le bismuth et l'étain ou un de leurs mélanges, cet oxyde se trouvant de préférence en solution solide avec l'oxyde de cérium. De tels composés sont décrits dans EP-A-588691. Le rapport atomique entre l'élément M et le cérium peut être compris entre 1% et 50%, de préférence entre 1% et 5%.

On peut enfin utiliser comme support un composé à base d'un oxyde de cérium et d'oxyde de titane. Le rapport atomique entre l'élément Ti et le cérium peut être d'au plus 50% et compris entre 1% et 50% par exemple.

Le composé catalytique du filtre peut être préparé par toute méthode convenable. Une méthode utilisable est l'imprégnation. On forme ainsi tout d'abord une solution ou une barbotine de sels ou de composés du ou des éléments précités.

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.

On imprègne ensuite le support avec la solution ou la barbotine.

On utilise plus particulièrement l'imprégnation à sec. L'imprégnation à sec consiste 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.

Pour son utilisation dans le cadre de la présente invention, le composé catalytique peut se présenter sous forme d'une poudre. Il peut aussi subir une mise en forme adéquate, par exemple, il peut être mis sous forme de granulés ou de paillettes. Dans le cas d'une poudre, la granulométrie du composé peut être comprise entre 1µm et 600µm et de préférence entre 200µm et 600µm. Dans le cas de granulés ou de paillettes, ce composé peut présenter une taille telle que sa plus grande dimension est comprise entre 700µm et 1400µm.

Le composé catalytique peut être incorporé par mélange avec la fibre qui constitue le filtre (par exemple l'acétate de cellulose) lors de la fabrication du filtre notamment dans le cas de filtres dits « Dual filter » ou « Triple filter ». Le composé catalytique peut également être déposé sur la partie interne du papier enveloppant le cable constituant le filtre ("tipping paper") dans le cas d'un filtre de type "Patch filter". Le composé catalytique pourra aussi être introduit dans la cavité d'un filtre de type "Cavity filter".

La quantité de composé catalytique utilisée n'est pas critique. Elle est limitée notamment par les dimensions du filtre. Elle est généralement d'au plus 350mg par cigarette, de préférence elle est comprise entre 25mg et 100mg par cigarette.

Des exemples vont maintenant être donnés.

EXEMPLE 1

Un oxyde de cérium développant une surface spécifique de 180 m^2/g a été imprégné à sec par un sel d'hydroxyde de platine (II) tétramine ($Pt(NH_3)_4(OH)_2$) de manière à obtenir un catalyseur contenant 1% en poids de platine par rapport à la masse d'oxyde de cérium.

Le composé Pt/CeO_2 obtenu a ensuite été séché à 120°C pendant une nuit puis calciné à 500°C sous air pendant 2h.

Le catalyseur obtenu a ensuite été activé par réduction sous hydrogène dilué à 3% volumique dans l'argon 4h à 400°C puis remis à l'air avant test.

EXEMPLE 2

Un oxyde cérium/zirconium contenant un équivalent de 58% en poids d'oxyde de cérium et de 42% en poids d'oxyde de zirconium et développant une surface spécifique de 100 m^2/g a été imprégné à sec par un sel d'hydroxyde de platine (II) tétramine ($Pt(NH_3)_4(OH)_2$) de manière à obtenir un catalyseur contenant 1% en poids de platine par rapport à la masse d'oxyde de cérium.

Le composé $Pt/(CeO_2/ZrO_2)$ obtenu a ensuite été séché à 120°C pendant une nuit puis calciné à 500°C sous air pendant 2h.

Le catalyseur obtenu a ensuite été activé par réduction sous hydrogène dilué à 3% volumique dans l'argon 4h à 400°C puis remis à l'air avant test.

EXEMPLE 3

Un oxyde cérium/praséodyme contenant un équivalent de 60% en poids d'oxyde de cérium et de 40% en poids d'oxyde de praséodyme et développant une surface spécifique de 113 m^2/g a été imprégné à sec par un sel d'hydroxyde de platine (II) tétramine ($Pt(NH_3)_4(OH)_2$) de manière à obtenir un catalyseur contenant 1% en poids de platine par rapport à la masse d'oxyde de cérium.

Le composé $Pt/(CeO_2/Pr_6O_{11})$ obtenu a ensuite été séché à 120°C pendant une nuit puis calciné à 500°C sous air pendant 2h.

Le catalyseur obtenu a ensuite été activé par réduction sous hydrogène dilué à 3% volumique dans l'argon 4h à 400°C puis remis à l'air avant test.

Les catalyseurs sont ensuite soumis à deux types de test.

Test A

Dans ce test le catalyseur est soumis, à température ambiante, à un mélange synthétique composé de CO et d'air contenant environ 8% de CO.

On peut donc considérer que ce test simule les conditions de fonctionnement auxquelles le catalyseur pourrait être soumis dans un filtre à cigarette.

Le mélange gazeux est envoyé sur environ 1g de catalyseur à l'aide d'une machine à fumer de type RM20 à raison de 1 volume de 35ml pendant 2 secondes toutes les 10 secondes. Le catalyseur est soumis à l'envoi de 140 volumes ce qui équivaut environ à la quantité de CO pouvant être délivrée par une vingtaine de cigarettes (7 volumes par cigarette).

Le catalyseur est déposé sous forme de poudre sur un filtre « Cambridge » qui ne joue ici que le rôle de support physique du catalyseur pour le déroulement du test.

Les gaz ayant traversé le catalyseur sont analysés par un détecteur infra-rouge.

Un second filtre « Cambridge » est placé entre la machine à fumer et le catalyseur.

La teneur en CO du mélange gazeux est mesurée avant chaque test en connectant directement le mélange gazeux au détecteur infra-rouge sans passer par le catalyseur.

Il a été également vérifié que la diminution du taux de CO, après passage sur le catalyseur correspondait à une production équivalente de CO_2 ce qui prouve que les conversions mesurées sont bien le fait d'une oxydation du CO et pas d'une adsorption.

Test B

Dans ce test le catalyseur est soumis, à température ambiante, à une véritable fumée de cigarette. Ce test simule donc, encore plus précisément que le test A, les conditions de fonctionnement auxquelles le catalyseur pourrait être soumis dans un filtre à cigarette.

La fumée de cigarette est envoyée sur environ 1g de catalyseur à l'aide d'une machine à fumer de type RM20 à raison de 1 volume de 35ml pendant 2 secondes toutes les 10 secondes. Les cigarettes utilisées pour ce test sont des cigarettes à base d'un tabac américain (Full Flavor).

Le catalyseur est déposé sous forme de poudre sur un premier filtre « Cambridge » qui ne joue ici que le rôle de support physique du catalyseur pour le déroulement du test.

Un second filtre « Cambridge » est placé entre la machine à fumer et le catalyseur.

Un tube standard en verre contenant du charbon actif préparé à partir d'écorce de noix de coco a été positionné entre le second filtre Cambrigde et le catalyseur.

Les gaz ayant traversé le catalyseur sont analysés par un détecteur infrarouge.

Il a été également vérifié que la diminution du taux de CO, après passage sur le catalyseur correspondait à une production équivalente de CO_2 ce qui prouve que les conversions mesurées sont bien le fait d'une oxydation du CO et pas d'une adsorption.

On donne ci-dessous les résultats obtenus.

Tableau 1

Test A	Poids de catalyseur (mg)	Concentration en CO avant le catalyseur (vol%)	Concentration en CO après le catalyseur (vol%)	Conversion (%)
Exemple 1	1010	7,8	0,2	97,5
Exemple 2	1010	8,0	0,2	97,5
Exemple 3	998	8,1	0,8	90

Les résultats montrent l'exceptionnelle performance des catalyseurs testés puisque tous convertissent le CO en CO_2 à plus de 90%.

Tableau 2

Test B	Poids de catalyseur (mg)	Concentration en CO avant le catalyseur [mg/cig]	Concentration en CO après le catalyseur [mg/cig]	Conversion (%)
Exemple 1	1009	11,3	1,7	85

Ce résultat montre l'exceptionnelle performance du catalyseur Pt/CeO_2 dans des conditions très proches de celles que rencontrerait le catalyseur dans un véritable filtre à cigarette.

Les exemples qui suivent ont pour but de montrer la capacité de piégeage des NOx par les composés de l'invention.

EXEMPLE 4

Le catalyseur est constitué seulement d'un oxyde de cérium/praséodyme du même type que celui de l'exemple 3, c'est à dire contenant un équivalent de 60% en poids d'oxyde de cérium et de 40% en poids d'oxyde de praséodyme. Il est calciné 2h à 500°C et développe une surface spécifique de 113m^2/g.

Test C

Dans ce test, on fait passer sur le catalyseur dans un réacteur, à température ambiante, un mélange synthétique de 100 vpm NO, 10%vol O_2 dans N_2. Dans les tuyauteries en amont du réacteur, on sait qu'a lieu l'oxydation du NO en NO_2 par O_2 à température ambiante. Par conséquent, en entrée du réacteur, le mélange synthétique contient du NO et du NO_2. Sa composition est approximativement la suivante 80vpm NO, 20vpm NO_2, 10%vol O_2 dans N_2 soit 100 vpm NOx ($NO+NO_2$). La proportion NO/NO_2 donnée ci-dessus a été déterminée par analyse du mélange gazeux sortant du réacteur vide sans catalyseur.

Le mélange gazeux circule en continu dans un réacteur en quartz contenant environ 200 mg de composé catalytique avec un débit de 30 L/h. Le composé catalytique sous forme de poudre est placé dans le réacteur sur un fritté qui joue le rôle de support physique de la poudre.

Le réacteur est ainsi balayé pendant une durée d'au moins 5 minutes soit 300s. Les gaz en sortie du réacteur sont analysés par spectrométrie infrarouge par intervalle d'environ 10s. Le temps de purge du réacteur lorsque le flux gazeux comportant les NOx est envoyé est estimé à 40s.

Les résultats sont donnés dans le tableau 3 ci-dessous pour les conditions où le réacteur est vide et où il contient un catalyseur selon les exemples indiqués.

Tableau 3

Test C	Poids de catalyseur (mg)	NOx initial (vpm)	NOx t=60s (vpm)	NOx t=120s (vpm)	NOx t=300s (vpm)	%Absorption NOx (t=300s)
Réacteur vide	-	100	100	100	100	0
Exemple 1	200	100	63	66	68	32
Exemple 4	200	100	65	67	72	28

On sait que dans 1 cigarette, il y a de 100 à 600 µg de NOx soit en moyenne 350 µg correspondant à $2,8.10^{-4}$ L de NO.

Dans le test ci-dessus, au bout de 300s, le catalyseur a vu $2,5.10^{-4}$ L de NO et il en a absorbé environ 30% soit $7,5.10^{-5}$ L de NO.

Le catalyseur absorbe donc l'équivalent de 27% des NOx émis par 1 cigarette.

Les résultats donnés dans le tableau 3 mettent bien en évidence la capacité de piégeage des NOx à température ambiante des catalyseurs de l'invention, capacité qui correspond à 30% des NOx émis par une cigarette.

REVENDICATIONS

1- Cigarette comprenant un filtre, caractérisée en ce que le filtre contient, en tant que catalyseur pour le traitement des fumées, un composé à base d'au moins un élément choisi parmi l'étain, le bismuth, le titane, le praséodyme, le manganèse et ceux des groupes VIII et IB de la classification périodique sur un support à base d'oxyde de cérium.

2- Cigarette selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'élément précité est le platine et l'or.

3- Cigarette selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le support est à base d'un oxyde de cérium et d'un oxyde de zirconium, plus particulièrement dans une proportion atomique cérium/zirconium d'au moins 1.

4- Cigarette selon la revendication 3, caractérisée en ce que le support est à base d'un oxyde de cérium et d'un oxyde de zirconium et d'au moins un oxyde choisi parmi l'oxyde de scandium et les oxydes de terres rares autres que le cérium.

5- Cigarette selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le support est à base d'un oxyde de cérium et d'un oxyde d'un autre élément A choisi parmi l'aluminium, le silicium ou une terre rare autre que le cérium.

6- Cigarette selon la revendication 5, caractérisée en ce que la terre rare est le lanthane, le néodyme ou le praséodyme.

7- Cigarette selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le support est à base d'un oxyde de cérium et d'un oxyde de fer et/ou de manganèse.

8- Cigarette selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le support est à base d'un oxyde de cérium et d'au moins un oxyde d'un autre élément métallique M qui est le bismuth ou l'étain.

9- Cigarette selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le support est à base d'un oxyde de cérium et d'oxyde de titane.

INPI
INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement national

FA 627240
FR 0216311

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	GB 654 994 A (ELIE POUTERMAN) 4 juillet 1951 (1951-07-04) * page 1, colonne de droite, ligne 55 - ligne 66 *	1-7	A24D3/16 A24D1/04 B01D53/86
A	US 5 944 025 A (WALTERMIRE BETH E ET AL) 31 août 1999 (1999-08-31) * revendications 1-8 *	1-7	
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198911 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D18, AN 1989-079991 XP002235678 & JP 01 030573 A (MATSUSHITA ELEC IND CO LTD), 1 février 1989 (1989-02-01) * abrégé *	1-7	
A	US 4 182 348 A (KAUSCH ERWIN ET AL) 8 janvier 1980 (1980-01-08) * le document en entier *	1-7	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 10, 31 octobre 1997 (1997-10-31) & JP 09 140370 A (DAICEL CHEM IND LTD), 3 juin 1997 (1997-06-03) * abrégé *	1,2	
A,D	US 4 940 685 A (SAUVION GUY-NOEL ET AL) 10 juillet 1990 (1990-07-10) * revendications * & EP 0 207 857 A 7 janvier 1987 (1987-01-07)	1,5-7	
	-/--		

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)

A24D

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
21 mars 2003	Lepretre, F

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet 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

2

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

INPI
INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement national
FA 627240
FR 0216311

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A,D	US 6 228 799 B1 (BLANCHARD GILBERT ET AL) 8 mai 2001 (2001-05-08) * revendications * & EP 0 906 244 A 7 avril 1999 (1999-04-07) ---	1-4	
A,D	EP 0 588 691 A (RHONE POULENC CHIMIE) 23 mars 1994 (1994-03-23) * revendications * ---	1,8	
A,D	US 5 976 476 A (BLANCHARD GILBERT ET AL) 2 novembre 1999 (1999-11-02) & EP 0 802 824 A 29 octobre 1997 (1997-10-29) ---		
A	WO 99 53778 A (ROTHMANS BENSON & HEDGES) 28 octobre 1999 (1999-10-28) -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)

2

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
21 mars 2003	Lepretre, F

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet 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

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0216311 FA 627240

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 21-03-2003
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
GB 654994	A	04-07-1951	AUCUN		
US 5944025	A	31-08-1999	AU	721540 B2	06-07-2000
			AU	5614398 A	31-07-1998
			BR	9713807 A	25-01-2000
			CN	1248888 A	29-03-2000
			EP	0949873 A1	20-10-1999
			HU	0000835 A2	28-07-2000
			IL	130690 A	10-03-2002
			JP	2001507576 T	12-06-2001
			NO	993224 A	10-08-1999
			NZ	336550 A	30-03-2001
			PL	334390 A1	28-02-2000
			TR	9902107 T2	21-12-1999
			TW	407047 B	01-10-2000
			WO	9828994 A1	09-07-1998
			ZA	9711720 A	27-07-1998
JP 1030573	A	01-02-1989	AUCUN		
US 4182348	A	08-01-1980	DE	2740011 A1	08-03-1979
			AU	3943578 A	06-03-1980
			BE	870257 A1	02-01-1979
			DK	391078 A	07-03-1979
			FI	782475 A	07-03-1979
			GB	2003720 A ,B	21-03-1979
			NL	7809099 A	08-03-1979
			ZA	7804584 A	29-08-1979
JP 09140370	A	03-06-1997	AUCUN		
US 4940685	A	10-07-1990	FR	2584388 A1	09-01-1987
			AT	75461 T	15-05-1992
			AT	127102 T	15-09-1995
			AU	596802 B2	17-05-1990
			AU	5948986 A	05-02-1987
			DE	3650383 D1	05-10-1995
			DE	3650383 T2	21-03-1996
			DE	3685061 D1	04-06-1992
			EP	0207857 A2	07-01-1987
			EP	0396159 A2	07-11-1990
			JP	1946645 C	10-07-1995
			JP	6074145 B	21-09-1994
			JP	62056322 A	12-03-1987
			JP	2670983 B2	29-10-1997
			JP	7165419 A	27-06-1995

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0216311 FA 627240

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 21-03-2003
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 4940685	A		JP	2617408 B2	04-06-1997
			JP	6064920 A	08-03-1994
US 6228799	B1	08-05-2001	FR	2748740 A1	21-11-1997
			AT	212322 T	15-02-2002
			AU	716835 B2	09-03-2000
			AU	2965897 A	05-12-1997
			BR	9709236 A	10-08-1999
			CA	2255571 A1	20-11-1997
			DE	69710067 D1	14-03-2002
			DE	69710067 T2	18-07-2002
			EP	0906244 A1	07-04-1999
			ES	2168636 T3	16-06-2002
			WO	9743214 A1	20-11-1997
			JP	2000501061 T	02-02-2000
			KR	2000011064 A	25-02-2000
			NO	985313 A	15-01-1999
EP 0588691	A	23-03-1994	FR	2695574 A1	18-03-1994
			AT	152931 T	15-05-1997
			AU	662652 B2	07-09-1995
			AU	4620393 A	24-03-1994
			BR	9303789 A	07-06-1994
			CA	2106117 A1	16-03-1994
			DE	69310652 D1	19-06-1997
			DE	69310652 T2	27-11-1997
			EP	0588691 A1	23-03-1994
			ES	2105167 T3	16-10-1997
			FI	934027 A	16-03-1994
			JP	2651993 B2	10-09-1997
			JP	6211525 A	02-08-1994
			KR	170423 B1	15-01-1999
			NO	933255 A	16-03-1994
			US	5928619 A	27-07-1999
			ZA	9306726 A	23-05-1994
US 5976476	A	02-11-1999	FR	2729309 A1	19-07-1996
			AT	177972 T	15-04-1999
			AU	4492196 A	31-07-1996
			CA	2209606 A1	18-07-1996
			CN	1173832 A ,B	18-02-1998
			DE	69601860 D1	29-04-1999
			DE	69601860 T2	21-10-1999
			EP	0802824 A1	29-10-1997
			WO	9621506 A1	18-07-1996
			JP	2930732 B2	03-08-1999

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0216311 FA 627240

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 21-03-2003
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5976476 A		JP 10505786 T	09-06-1998
		KR 237812 B1	15-01-2000
		ZA 9600246 A	01-08-1996
WO 9953778 A	28-10-1999	AU 742447 B2	03-01-2002
		AU 3589999 A	08-11-1999
		CA 2327110 A1	28-10-1999
		WO 9953778 A2	28-10-1999
		CN 1306401 T	01-08-2001
		EP 1079706 A2	07-03-2001
		JP 2002512012 T	23-04-2002
		NO 20005113 A	11-12-2000
		US 6286516 B1	11-09-2001
		US 2002002979 A1	10-01-2002

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82