

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication : **2 856 053**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **03 07226**

⑤① Int Cl⁷ : C 02 F 1/52, C 01 F 7/56, C 01 G 49/10, B 01 F 17/00,
17/16 // C 02 F 101:30

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 16.06.03.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 17.12.04 Bulletin 04/51.

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

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : *RHODIA CHIMIE Société par actions
simplifiée* — FR.

⑦② Inventeur(s) : FAVREAU VINCENT et PESCHER
YVETTE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : CABINET LAVOIX.

⑤④ COMPOSITIONS A BASE DE SOLUTIONS STABILISEES DE POLYCHLORURE D'ALUMINIUM ET DE SEL DE FER POUR LE TRAITEMENT D'EFFLUENTS AQUEUX.

⑤⑦ La présente invention concerne des compositions liquides stables comprenant, en solution, un mélange de polychlorure d'aluminium et d'un sel de fer, la solution étant stabilisée par la présence d'un polyélectrolyte cationique tel que, par exemple, un polymère porteur de groupements ammonium quaternaires.

L'invention concerne également un procédé de préparation de ces compositions, ainsi que leur utilisation pour le traitement de milieux aqueux, en particulier pour éliminer ou réduire les odeurs d'effluents aqueux tels que des eaux résiduaires de station d'épuration.

FR 2 856 053 - A1



La présente invention a trait à des compositions liquides comprenant un mélange stabilisé de polychlorure d'aluminium et d'un sel de fer, présentant une faible viscosité. Ces compositions, pompables, et généralement stockables pendant des durées de l'ordre de plusieurs mois, s'avèrent particulièrement
5 intéressantes dans le domaine du traitement d'effluents aqueux, notamment pour le traitement d'eaux résiduaires de stations d'épuration, par exemple pour le traitement des odeurs désagréables dues à la présence de dérivés soufrés dans de tels effluents.

On connaît actuellement de nombreuses méthodes de traitement et
10 d'épuration d'effluents aqueux. La plupart de ces méthodes utilisent une étape d'élimination des matières en suspension, mettant en œuvre des agents assurant la floculation ou la coagulation puis une décantation gravitaire des floculats ou coagulats obtenus, les eaux clarifiées surnageantes étant ensuite soumises à une filtration.

15 Dans ce cadre, il est notamment connu d'utiliser à titre d'agents coagulants des composés tels que des sels d'aluminium ou de fer. Même si chacun de ces agents s'avère relativement efficace dans certains domaines lorsqu'il est utilisé seul, il s'avère souvent avantageux d'utiliser ces agents en combinaison, pour bénéficier des avantages combinés de différents agents.

20 Toutefois, il s'avère parfois difficile de faire coexister au sein d'une même composition deux agents coagulants de type distinct.

En particulier, les mélanges de composés du fer et de composé de l'aluminium s'avèrent en général instables. Ainsi, un mélange de sels de fer et de sels d'aluminium conduit en général à des processus de nucléation et de
25 cristallisation qui mènent le plus souvent à des phénomènes de gélification (conduisant à une diminution de la pompabilité de la composition) ou de précipitation (induisant une perte d'efficacité de la composition).

Lorsqu'on souhaite utiliser conjointement deux agents coagulants distincts, il s'avère ainsi en général nécessaire soit de mettre en œuvre les deux réactifs

dans deux étapes distinctes successives, soit, au mieux, d'effectuer le mélange directement sur le site de traitement de l'effluent aqueux dans les cas où cela s'avère envisageable.

Pour remédier à ce problème, on a cherché à développer des compositions stables permettant d'utiliser conjointement deux ou plusieurs types d'agents coagulants, et en particulier une association de sels de fer et d'aluminium. Pour ce faire, on a décrit la mise en œuvre potentielle de certains agents spécifiques assurant une stabilisation du mélange. A ce sujet, la demande EP 626 347 décrit en particulier l'utilisation d'halogénures alcalins ou alcalino-terreux pour stabiliser un mélange de polychlorure d'aluminium et de sels de fers.

Les inventeurs ont maintenant trouvé, de façon inattendue, que certains agents coagulants, à savoir les polyélectrolytes cationiques (tels que par exemples des polymères porteurs de groupements ammonium quaternaires de type polyamines, polyDADMAC, ou polyacrylamides) peuvent assurer le rôle d'agents stabilisants dans une composition comprenant en solution une association de polychlorure d'aluminium et de sels de fer. De façon surprenante, les inventeurs ont ainsi découvert des associations stables à base de trois types d'agents coagulants.

De façon encore plus inattendue, les travaux des inventeurs ont permis de mettre en évidence qu'on peut obtenir des associations polychlorure d'aluminium/sel de fer/polyélectrolyte cationique ayant des concentrations suffisantes et des proportions adaptées en les trois agents coagulants, leur conférant des propriétés particulièrement intéressantes pour le traitement d'effluents aqueux, et ce tout particulièrement avec les compositions à base de sels ferreux. Ainsi, les compositions stables mises au point par les inventeurs s'avèrent le plus souvent particulièrement efficaces pour le traitement d'effluents ayant une odeur désagréable liée à la présence de dérivés soufrés tels que des sulfures.

Sur la base de ces différents résultats, la présente invention vise à fournir des compositions adaptées au traitement d'effluent aqueux, en général pour réduire voire éliminer leurs odeurs en particulier liées à la présence de dérivés soufrés, comprenant une association de plusieurs agents coagulants, et stables sur
5 une période importante, typiquement de l'ordre de quelques mois, permettant d'envisager un stockage de la composition avant son utilisation. Dans ce cadre, l'invention vise en particulier à fournir des compositions à base d'une association de polychlorure d'aluminium et de sels de fer dans laquelle les phénomènes de gélification et de précipitation généralement observés avec ce type d'association
10 sont suffisamment inhibés pour que la composition conserve une viscosité faible et une bonne efficacité pour le traitement d'effluent aqueux sur un laps de temps de l'ordre de quelques mois.

De façon plus générale, l'invention se fixe également pour but de fournir des compositions stables à base d'une association d'agents coagulants, dans
15 laquelle la présence d'agents autres que des agents coagulants utiles pour le traitement d'effluents aqueux n'est pas requise.

Ainsi, selon un premier aspect, la présente invention a pour objet une composition, adaptée en particulier pour le traitement d'effluents aqueux tels que des eaux résiduaires de station d'épuration, comprenant, en solution (le plus
20 souvent en solution aqueuse, ou éventuellement en solution hydro-alcoolique), un mélange de :

(a) au moins un polychlorure d'aluminium faiblement basique ; et

(b) au moins un sel de fer,

où la solution comprenant le mélange des composés (a) et (b) contient en outre :

25 (c) au moins un polyélectrolyte cationique hydrosoluble, assurant un rôle d'agent stabilisant, inhibiteur des phénomènes de gélification et de précipitation.

En règle générale, une composition selon l'invention se présente sous la forme d'une solution aqueuse des composés (a), (b) et (c). Cette solution aqueuse

contient le plus souvent uniquement un mélange de polychlorure d'aluminium faiblement basique, d'un ou plusieurs sels ferreux et/ou ferriques, et d'un ou plusieurs polyélectrolytes cationiques solubles dans l'eau. La présence de composés additionnels n'est certes pas exclue, mais elle n'est pas requise. Ainsi, il est en particulier à souligner que la stabilité d'une composition selon l'invention peut être obtenue en mettant seulement en œuvre un polyélectrolyte cationique, sans avoir à utiliser un autre agent stabilisant, comme, par exemple, un halogénure alcalin ou alcalino-terreux tel que décrit dans la demande EP 626 347.

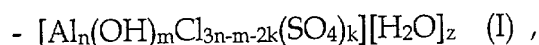
Une composition selon l'invention présente une faible viscosité, généralement inférieure ou égale à 500 cp (c'est-à-dire 500 mPa.s) à 20°C, de préférence inférieure ou égale à 150 cp à 20°C. Ainsi, cette viscosité est typiquement comprise entre 5 et 100 cp à 20°C. La viscosité à laquelle il est fait référence ici est la viscosité telle que mesurée selon la méthode décrite notamment en utilisant un appareil BROOKFIELD DV II, à une vitesse de rotation de 60 tours par minute et en utilisant le mobile n°2. Cette faible viscosité confère notamment à la composition une pompabilité et une maniabilité importante.

Cette faible viscosité est en général maintenue même après un stockage de la composition pendant quelques mois. Ainsi, les inventeurs ont mis en évidence que, dans une composition selon l'invention, les phénomènes de gélification du système aluminium/fer sont suffisamment inhibés pour que, dans le cas général, la composition conserve sa faible viscosité au moins 4 mois après sa préparation, en général au moins 6 mois après sa préparation, et le plus souvent au moins 9 mois après sa préparation, dans des conditions normales de stockage. Ainsi, après 4 mois de stockage, on constate en général que la viscosité de la solution comprenant les composés (a), (b) et (c) reste inférieure ou égale à 200 cp à 20°C, le plus souvent inférieure ou égale 150 cp à 20°C, et le plus souvent inférieure ou égale à 100 cp à 20°C, la viscosité de la solution ne dépassant en général pas ces valeurs même après un stockage de 6 mois, voire suite à un stockage plus long. Ainsi, dans la plupart des cas, une faible viscosité, typiquement inférieure à 150

cp à 20°C, voire à 100 cp à 20°C est maintenue pendant une durée de stockage de 9 mois.

Par ailleurs, une composition selon l'invention se révèle également stabilisée vis-à-vis des phénomènes de précipitation d'hydroxydes de fer ou d'espèces mixtes à base d'aluminium et de fer qui sont généralement observés quand on fait coexister des sels de fer et d'aluminium au sein d'une même composition. Ainsi, on n'observe généralement pas d'apparition de précipité après un stockage de la composition pendant 4 mois. Le plus souvent, aucune formation de précipité n'est observable après un stockage de 6 mois, et généralement même au bout d'un stockage de 9 mois. Ainsi, on constate, en règle générale, qu'après un stockage d'une durée de 4 mois, au moins 95% en masse, généralement au moins 99% en masse, et le plus souvent au moins 99,9% en masse (voire au moins 99,99% en masse) des composés (a) et (b) restent en solution. En général, on constate qu'au bout de 6 mois de stockage, voire au bout de 9 mois, au moins 99%, et, dans la plupart des cas, au moins 99,9% des composés (a) et (b) restent en solution.

Le terme de "polychlorure d'aluminium", désigne, au sens la présente description, un composé répondant à la formule (I) suivante :



dans laquelle :

n, m, sont des nombres positifs (entiers ou non) ;

k est un nombre positif ou nul (entier ou non), inférieur ou égal à 0,4 fois la valeur de n, c'est à dire un nombre positif compris entre 0 et 0,4n;

(3n-m-2k) désigne un nombre positif (entier ou non); et

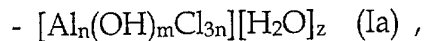
z est un nombre entier positif au moins égal à 1.

Les polychlorures d'aluminium dans lesquels le coefficient k est non nul sont en général désignés par le terme de "*polychlorosulfate d'aluminium*". L'utilisation de tels polychlorosulfates d'aluminium est envisageable selon

l'invention, toutefois, on leur préfère en général les polychlorures d'aluminium exempts de sulfate, c'est à dire dans lesquels le coefficient k est nul.

Ainsi, selon un mode de réalisation préférentiel, le polychlorure d'aluminium (a) d'une composition selon l'invention répond à la formule (Ia)

5 suivante :



dans laquelle :

n, m sont des nombres positifs (entiers ou non) ;

(3n-m) désigne un nombre positif (entier ou non) ; et

10 z est un nombre entier positif au moins égal à 1.

Les polychlorures d'aluminium sont des composés bien connus de l'homme du métier, de même que leur mode de synthèse. Ainsi, ces composés font notamment l'objet du brevet US 3 929 666, ou encore des demandes FR 2 534 897, FR 2 584 699.

15 La basicité d'un polychlorure d'aluminium est reflétée par le rapport (exprimé en % molaire) du nombre de groupements (OH) divisé par 3 fois le nombre d'atome d'aluminium, c'est à dire par le rapport $(m/3n) \times 100$ dans les formule (I) et (Ia) précitées. Ce rapport est en général compris entre 10 et 80% dans un polychlorure d'aluminium.

20 Le polychlorure d'aluminium utilisable dans une composition selon l'invention est un polychlorure d'aluminium "faiblement basique". On entend par ce terme un polychlorure d'aluminium répondant à l'une des formules (I) ou (Ia) précitées, caractérisé par un rapport $(m/3n) \times 100$ d'au plus 60%, et de préférence inférieur ou égal à 50%. Dans un polychlorure (a) de faible basicité utilisable
25 selon l'invention, le rapport $(m/3n) \times 100$ est généralement compris entre 10 et 60%, ce rapport étant de préférence compris entre 10 et 50 %. Avantagement, ce rapport est compris entre 15 et 45%. Ainsi, ce rapport $(m/3n) \times 100$ est typiquement compris entre 20 % et 43 %.

A titre de polychlorure d'aluminium faiblement basique (a) utilisable dans une composition selon l'invention, on peut notamment citer les polychlorures d'aluminium du type de ceux vendus par Rhodia sous les noms commerciaux AQUARHONE 18 ou AQUARHONE 18D.

5 Quelle que soit la nature exacte du polychlorure d'aluminium (a), on préfère que sa teneur au sein de la solution comprenant le mélange des composés (a), (b) et (c) soit d'au plus 22% en masse, et de préférence inférieure ou égale à 20% en masse exprimée en équivalent Al_2O_3 . Cette teneur est en général comprise entre 5 et 22% en masse, cette teneur étant avantageusement supérieure ou égale
10 à 10% en masse, et de préférence supérieure ou égale à 12% en masse. Ainsi, cette teneur est typiquement comprise entre 10 et 20% en masse, avantageusement entre 12 et 17% en masse, et, de façon particulièrement préférée, de l'ordre de 15% en masse, les différents pourcentages en masse indiqués ci-dessus pour les teneurs en polychlorure d'aluminium étant exprimés en équivalent Al_2O_3 .

15 Par ailleurs, une composition selon l'invention comprend de façon caractéristique un sel de fer (b). Ce sel de fer est en général un sel de fer (II) ou de fer (III), de préférence choisi parmi un chlorure de fer (II) ou de fer (III), un sulfate de fer (II) ou de fer (III), un chlorosulfate de fer (III), ou un mélange de ces composés. De façon particulièrement avantageuse, il s'agit de chlorure ferreux
20 $FeCl_2$ ou de chlorure ferrique $FeCl_3$, le sel (b) étant de préférence un chlorure ferreux $FeCl_2$. Comme cela sera décrit ci-après, les propriétés d'une composition selon l'invention, ainsi que son mode de préparation, sont notablement influencées par la nature exacte du sel de fer mis en œuvre. Néanmoins, une stabilisation de la composition selon l'invention, par un polyélectrolyte
25 cationique hydrosoluble, est obtenue quelle que soit la nature du sel de fer utilisé.

Le polyélectrolyte cationique (c) présent dans une composition selon l'invention est quant à lui un polymère hydrosoluble, linéaire ou ramifié, éventuellement cyclique ou partiellement cyclisé, porteur de groupements chargés positivement. De préférence, le polyélectrolyte cationique hydrosoluble

(c) est un polymère ayant une masse moléculaire inférieure à 1 000 000 g/mol, de préférence inférieure à 800 000 g/mol. Ainsi, sa masse moléculaire est avantageusement comprise entre 50 000 et 1 000 000 g/mol, et encore plus préférentiellement entre 100 000 et 500 000 g/mol.

5 De préférence, le polyélectrolyte cationique hydrosoluble (c) est un polymère constitué d'une répétition d'unités monomères porteuses de groupement chargés positivement, ces groupement étant par exemple, de façon avantageuse, des groupements ammonium quaternaires. Ainsi, le polyélectrolyte cationique hydrosoluble (c) est avantageusement un polymère porteur de
10 groupements ammonium quaternaires ou de groupement amines quaternisables, en particulier choisi parmi les polyamines, les polyacrylamides, les polydadmac, les gommes d'origine naturelles porteuses de groupements ammonium quaternaires ou de groupements amines quaternisables, les polysaccharides porteuses de groupements ammonium quaternaires ou de groupements amines quaternisables, et les mélanges de ces composés, les polyamines, les
15 polyacrylamides, les polydmac, et les mélanges de ces composés étant en général préférés.

Selon un mode particulièrement intéressant, le polyélectrolyte cationique hydrosoluble (c) est une polyamine, de préférence une polyamine comprenant un
20 enchaînement d'unités $[-\text{CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{-N}^+(\text{-CH}_3)_2\text{-}]$ (et avantageusement essentiellement constituée d'un enchaînement de tels unités). Ainsi, il peut typiquement s'agir d'un polymère issu de la polycondensation de molécules d'épichlorhydrine et d'éthylène diamine. Ainsi, à titre de polyamines particulièrement intéressantes, on peut citer les polyamines commercialisées par
25 la société Rhodia sous le nom de EQUALIS OPALE ou LAZULI, ou par la société S.N.F. sous le nom de FL 1840.

On peut distinguer deux grands modes de réalisation de l'invention, en fonction de la nature du sel de fer mis en œuvre dans la composition.

Ainsi, selon un premier grand mode de réalisation, qui est en général le plus intéressant, une composition selon l'invention comprend, à titre de sel de fer (b), un sel de fer (II). Le cas échéant, le sel (b) est de préférence le chlorure ferreux FeCl_2 .

5 Selon cette première variante, le ratio molaire $\text{Fe}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ au sein du mélange des composés (a), (b) et (c) est de préférence compris entre 1% et 10%, ce ratio étant en général inférieur ou égal à 7%, et restant de préférence supérieur ou égal à 3%, et avantageusement d'au moins 4%. Ainsi, ce ratio est
10 avantageusement compris entre 4 et 10%, de préférence entre 4,5% et 7%, et il est typiquement de l'ordre de 5,5%.

Par ailleurs, lorsque le sel (b) est un sel de fer (II), il est en général préférable que la teneur en polyélectrolyte cationique hydrosoluble (c) au sein de la solution des composés (a), (b) et (c) soit comprise entre 0,5 et 2% en masse de polyélectrolyte par rapport à la masse totale de la solution, cette teneur en
15 polyélectrolyte étant avantageusement supérieure ou égale à 0,7% en masse, et de préférence supérieure ou égale à 1% en masse. On préfère par ailleurs que cette teneur reste inférieure ou égale à 1,7% en masse de polyélectrolyte, et de préférence inférieure ou égale à 1,5% en masse. Ainsi, cette teneur peut être
20 avantageusement comprise entre 1 et 1,5% de polyélectrolyte par rapport à la masse totale de la solution.

Ainsi, lorsque le sel (b) est un sel de fer (II), une composition selon l'invention est ainsi avantageusement une solution aqueuse comprenant :

- un polychlorure d'aluminium faiblement basique à raison de 10 à 20% (et de préférence à raison de 15%) en masse par rapport à la masse totale de la
25 composition (pourcentages exprimés en équivalent Al_2O_3) ;

- un sel ferreux, de préférence un chlorure ferreux, en une quantité telle que le ratio molaire $\text{Fe}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ au sein de la composition est compris entre 4 et 7 (typiquement de l'ordre de 5,5), soit, en général, à une concentration en Fe^{2+} de 0,1 à 0,25 mol/L (typiquement de 0,118 à 0,237 mol/L) dans la solution

- un polyélectrolyte cationique hydrosoluble, de préférence de type polyamine, à raison d'une teneur de 1 et 1,5% en masse de polyélectrolyte par rapport à la masse totale de la solution.

Les compositions selon l'invention comprenant un sel de fer (II) à titre de
5 sel de fer (b) s'avèrent particulièrement intéressantes pour le traitement
d'effluents aqueux. A ce sujet, les travaux des inventeurs ont notamment permis
de mettre en évidence que ce type de composition s'avérait particulièrement
efficace pour le traitement d'odeurs liées à la présence de composés soufrés tels
que des sulfures. Dans ce cadre, il a été découvert qu'une composition selon
10 l'invention comprenant un sel de fer (II) se révèle plus intéressante pour le
traitement d'odeurs qu'une solution de chlorure ferrique utilisée à la même
concentration.

De plus, les compositions selon l'invention comprenant un sel de fer (II) à
titre de sel de fer (b) présentent de nombreux autres avantages par rapport aux
15 solution de chlorure ferrique. Ainsi, il est en particulier à souligner qu'elles ne
conduisent pas aux problèmes de coloration et de corrosivité rencontrés avec les
sels de fer III. En outre, notamment de par la présence additionnelle des
composés (a) et (c), qui sont de bons agents flocculants et/ou coagulants, les
compositions selon l'invention présentent des propriétés de coagulation de
20 matières en suspension importante, bien plus marquée que celles de solutions de
sels de Fer (III).

Selon l'autre grand mode de réalisation envisageable, une composition
selon l'invention comprend, à titre de sel de fer (b), un sel de fer (III). Le cas
échéant, le sel (b) est de préférence le chlorure ferrique FeCl_3 .

25 Selon ce second mode de réalisation, le ratio molaire $\text{Fe}^{3+}/\text{Al}^{3+}$ au sein du
mélange des composés (a), (b) et (c) est de préférence compris entre 0,5% et 1,5%,
ce ratio étant de préférence compris entre 0,8% et 1,2%, et il est typiquement de
l'ordre de 1%.

Par ailleurs, lorsque le sel (b) est un sel de fer (III), il est en général préférable que la teneur en polyélectrolyte cationique hydrosoluble (c) au sein de la solution des composés (a), (b) et (c) soit comprise entre 0,05 et 0,2% en masse de polyélectrolyte par rapport à la masse totale de la solution, cette teneur en polyélectrolyte étant avantageusement comprise entre 0,10 et 0,14% en masse (typiquement d'environ 0,12% en masse).

Selon un autre aspect, la présente invention concerne un procédé de préparation des compositions définies précédemment.

De façon générale, une composition selon l'invention peut être obtenue en mettant en œuvre un procédé comprenant les étapes consistant à :

- effectuer un mélange d'une solution du polychlorure d'aluminium faiblement basique (a) et du polyélectrolyte cationique hydrosoluble (c), puis
- ajouter le sel de fer (b) au mélange des composés (a) et (c) précédemment réalisé.

En règle générale, la première étape de mélange des composés (a) et (c) est effectué en mélangeant une solution aqueuse du polychlorure d'aluminium (a) et une solution aqueuse du polyélectrolyte cationique (c), sous agitation, de préférence avec agitation correspondant à une énergie délivrée au milieu de 300 à 800 W/m³, et typiquement de l'ordre de 600 W/m² (par exemple entre 500 et 700 W/m³) ce qui peut notamment être obtenu en effectuant le mélange au moyen d'un agitateur à pale, notamment à pale dilacéaltircé (défloculeuse) d'un diamètre de l'ordre de 0,5 m, à raison d'une vitesse d'agitation de 400 à 500 tours par minutes. Dans le cas le plus général, la première étape de mélange des composés (a) et (c) est avantageusement conduite en mélangeant une solution aqueuse de polychlorure d'aluminium (a) ayant une teneur en composé (a) de 10 à 20% en masse (exprimé en équivalent Al₂O₃, et une solution aqueuse de polyélectrolyte cationique (c) ayant une teneur en composé (c) de 20 à 60% en masse en polyélectrolyte, et typiquement de l'ordre de 40% en masse.

Généralement, le mélange des composés (a) et (c) est réalisé en laissant le mélange des deux solutions sous agitation pendant une durée comprise entre 10 minutes et 30 minutes, et typiquement pendant 20 minutes.

Dans le cas le plus général, l'étape d'addition du sel de fer (b) au mélange des composés (a) et (c) s'effectue avantageusement en maintenant le milieu sous agitation, et de préférence en ajoutant le sel de fer le plus rapidement possible, à savoir généralement en une durée inférieure à 2 minutes, cette addition étant de préférence réalisée en moins d'une minute, avantageusement en moins de 40 secondes, et de préférence en moins de 30 secondes. Le sel de fer peut être ajouté sous forme sèche, ou, de préférence sous forme d'une solution aqueuse.

Le plus souvent, suite à l'addition du sel de fer (b), le procédé comprend en outre une étape de mûrissement du milieu, consistant à laisser le mélange sous agitation, pendant une durée de 5 à 30 minutes, et typiquement pendant une durée de l'ordre de 10 à 15 minutes.

15

En ce qui concerne plus spécifiquement la préparation d'une composition selon l'invention comprenant un sel de fer (II) à titre de sel (b), le procédé de préparation comprend en général les étapes consistant à :

- effectuer un mélange d'une solution du polychlorure d'aluminium faiblement basique (a) et du polyélectrolyte cationique hydrosoluble (c), de préférence à une température comprise entre 40°C et 70°C; puis
- ajouter le sel (b) de fer (II) au mélange des composés (a) et (c) précédemment réalisé, le sel étant introduit de préférence sous forme d'une solution aqueuse, ayant une concentration en fer avantageusement comprise entre 100 et 200 g/L, et typiquement entre 140 et 180g/L, cette solution de sel de fer (II) ayant de préférence une température initiale comprise entre 10 et 30°C, par exemple entre 15 à 25 °C, au moment de son introduction dans le mélange des composés (a) et (c).

Ainsi, lorsque le sel (b) est un sel de fer (II), il est préférable que la première étape de mélange des composés (a) et (b) soit conduite à une température supérieure à la température ambiante, de façon à obtenir, à l'issue du mélange, un milieu ayant une température avantageusement comprise entre 40 et 70°C, et de préférence entre 50 et 65°C, et encore plus avantageusement entre 52 et 62 °C, dans lequel on ajoute ensuite la solution de sel de fer à température ambiante. Selon un mode envisageable, le milieu chaud de la première étape de mélange peut être obtenu en mélangeant les composés (a) et (c), puis en élevant la température du mélange. Toutefois, de façon préférentielle, il s'avère plutôt
10 avantageux d'effectuer la première étape en ajoutant une solution de polychlorure d'aluminium (a) préchauffé à une température de 40 à 70°C (et de préférence entre 50 et 65°C) dans une solution du polyélectrolyte (c) à température ambiante (typiquement 10 à 30°C, par exemple entre 15 à 25°C).

15 Le procédé de préparation d'une composition selon l'invention dans lequel le sel (b) est un sel de fer (III) comprend quant à lui de préférence les étapes consistant à :

- effectuer un mélange d'une solution du polychlorure d'aluminium faiblement basique (a) et du polyélectrolyte cationique hydrosoluble (c) à une température
20 comprise entre 10 à 30°C, et de préférence de 15 à 25°C ; puis
- ajouter le sel (b) de fer (III), en général sous la forme d'une solution ayant une concentration en fer comprise entre 30 et 150 g/L, au mélange des composés (a) et (c) précédemment réalisé.

25 Comme souligné précédemment, les compositions selon l'invention, en particulier les compositions à base de sels de fer (II) sont particulièrement intéressantes pour le traitement d'effluents aqueux, et en particulier pour l'épuration d'eaux résiduaires. Dans ce cadre, les compositions selon l'invention peuvent notamment être utilisées pour réaliser une coagulation et/ou floculation

d'éléments en suspension (généralement chargés négativement) ces éléments coagulés ou floкулés pouvant ensuite être séparés par gravitation et filtration. Les compositions selon l'invention se révèlent également intéressantes pour réaliser la déphosphatation d'effluents riches en ions phosphates, tels que par exemple certaines eaux résiduaires urbaines, ou bien encore des effluents de l'industrie agroalimentaire, comme les eaux usées des laiteries ou des abattoirs.

Enfin et surtout, les compositions selon l'invention sont particulièrement utiles pour éliminer au sein de milieu aqueux tels que des effluents de stations d'épuration les composés soufrés de type sulfures responsables d'odeurs désagréables. De façon plus générale, les compositions selon l'invention sont particulièrement utiles pour limiter ou éliminer les odeurs dans un effluent aqueux, en particulier les odeurs liées à la présence de dérivés soufrés. Les compositions selon l'invention, à base de sels de fer (II) sont particulièrement intéressantes pour ce type d'application anti-odeur.

Les différentes utilisations précitées des compositions préalablement définies constituent un autre objet spécifique de la présente invention.

Différents avantages et caractéristiques de l'invention ressortiront de façon encore plus nette au vu des exemples illustratifs donnés ci-après.

EXEMPLE 1**préparation d'une composition à base d'un mélange polychlorure d'aluminium/FeCl₂/polyamine**

Dans un mélangeur, on a introduit 95,1 mL (soit 108,42 g) d'une solution
5 de polyamine à 41% en masse en polyamine. La polyamine utilisée est la polyamine EQUALIS OPALE commercialisée par RHODIA, qui est une polyamine de masse moléculaire moyenne égale à 400 000 g/mol. L'introduction de la solution de polyamine dans le mélangeur a été effectuée à température ambiante (20° C).

10 On a ensuite ajouté dans le mélangeur 2,651 litres (soit 3613,9 g) d'une solution de polychlorure d'aluminium ayant une teneur en polychlorure d'aluminium de 16,3% en masse exprimée en équivalent Al₂O₃, et une basicité de 37,7% (cette basicité correspond au rapport molaire exprimé en pourcentage du nombre de groupements (OH) divisé par 3 fois le nombre d'atomes d'aluminium,
15 tel que défini précédemment dans la description). Le polychlorure d'aluminium utilisé est l'AQUARHONE 18 commercialisé par la société RHODIA. Préalablement à son introduction dans le mélangeur, la solution de polychlorure d'aluminium a été portée à une température de 57° C.

Suite à l'introduction du polychlorure d'aluminium à 57° C, on a mis en
20 route l'agitation, avec une puissance transmise par unité de volume de 614 W/m³ (ce qui correspond à une vitesse d'agitation de 800 tours/minute dans le mélangeur utilisé). On a laissé le système évoluer au sein d'un milieu extérieur à température ambiante (20° C), sous agitation, et sans contrôle de la température, pendant 18 minutes.

25 On a ensuite introduit dans le mélangeur, en une durée de 30 secondes, 208 mL (soit 277,7 g) d'une solution de chlorure ferreux (FeCl₂), préalablement filtrée, ayant une teneur en fer total de 173 g/L dont une teneur en fer (II) de 171

g/L. Suite à cette addition, on a ainsi laissé mûrir le milieu, sous agitation pendant une durée de 13 minutes.

On a ainsi obtenu, par vidange du mélangeur, 4 kg d'une composition notée (C1).

5 EXEMPLE 2

préparation d'une composition à base d'un mélange polychlorure d'aluminium/FeCl₂/polyamine

Dans un mélangeur, on a introduit 4,75 L (soit 5,42 kg) d'une solution de polyamine à 41% en masse en polyamine. La polyamine mise en œuvre est la même que dans l'exemple 1. L'introduction de la solution de polyamine dans le mélangeur a été effectuée à température ambiante (20° C).

On a ensuite ajouté dans le mélangeur 133 litres (soit 180,7 kg) d'une solution de polychlorure d'aluminium ayant une teneur en polychlorure d'aluminium de 16,3% en masse exprimée en équivalent Al₂O₃, et une basicité de 37,7% (rapport molaire du nombre de groupements (OH) divisé par 3 fois le nombre d'atomes d'aluminium). Le polychlorure d'aluminium utilisé est le même que dans l'exemple 1. Préalablement à son introduction dans le mélangeur, la solution de polychlorure d'aluminium a été portée à une température de 58° C.

Suite à l'introduction du polychlorure d'aluminium à 58° C, on a mis en route l'agitation, avec une puissance transmise par unité de volume de 241 W/m³, ce qui correspond à une vitesse d'agitation de 393 tours/minute dans le mélangeur utilisé. On a laissé le système évoluer à température ambiante (20° C), sous agitation et sans contrôle de la température, pendant 20 minutes.

On a ensuite introduit dans le mélangeur, en une durée de 50 secondes, 10L (soit 13,8 kg) d'une solution de chlorure ferreux (FeCl₂), préalablement filtrée, ayant une teneur en fer total de 173 g/L, dont une teneur en fer (II) de 171 g/L.

Suite à cette addition, on a laissé le milieu mûrir sous agitation, pendant une durée de 11 minutes.

On a obtenu, par vidange du mélangeur, 200 kg d'une composition notée (C2).

EXEMPLE 3

5 **préparation d'une composition à base d'un mélange polychlorure d'aluminium/FeCl₂/polyamine**

Dans un mélangeur, on a introduit 2,63 mL (soit 3,0 g) d'une solution de polyamine à 41% en masse en polyamine. La polyamine mise en œuvre est la même que dans l'exemple 1. L'introduction de la solution de polyamine dans le
10 mélangeur a été effectuée à température ambiante (20° C).

On a ensuite ajouté dans le mélangeur 67,2 mL (soit 93,4 g) d'une solution de polychlorure d'aluminium ayant une teneur en polychlorure d'aluminium de 16,3% en masse exprimée en équivalent Al₂O₃, et une basicité de 37,7% (rapport molaire du nombre de groupements (OH) divisé par 3 fois le nombre d'atomes
15 d'aluminium). Le polychlorure d'aluminium utilisé est le même que dans l'exemple 1. Préalablement à son introduction dans le mélangeur, la solution de polychlorure d'aluminium a été portée à une température de 58° C.

Suite à l'introduction du polychlorure d'aluminium à 58° C, on a mis en route l'agitation, avec une puissance transmise par unité de volume de 600
20 W/m³, ce qui correspond à une vitesse d'agitation de 240 tours/minute dans le mélangeur utilisé. On a laissé le système évoluer à température ambiante (20° C), sous agitation et sans contrôle de la température, pendant 20 minutes.

On a ensuite introduit dans le mélangeur, en une durée de 5 secondes, 3,6g d'une poudre de chlorure ferreux (poudre à 76% en FeCl₂).

25 Suite à cette addition, on a laissé le milieu mûrir sous agitation, pendant une durée de 11 minutes.

On a obtenu, par vidange du mélangeur, 100 g d'une composition notée (C3).

EXEMPLE 4**préparation d'une composition à base d'un mélange polychlorure d'aluminium/FeCl₃/polyamine**

Dans un mélangeur, on a introduit 2,63 mL (soit 3,0 g) d'une solution de polyamine à 41% en masse en polyamine. La polyamine mise en œuvre est l'AQUALIS OPALE de l'exemple 1. L'introduction de la solution de polyamine dans le mélangeur a été effectuée à température ambiante (20° C).

On a ensuite ajouté dans le mélangeur 68,9 mL (c'est-à-dire 95,7 g) d'une solution de polychlorure d'aluminium ayant une teneur en polychlorure d'aluminium de 16,3% en masse exprimée en équivalent Al₂O₃, et une basicité de 37,7% (cette basicité correspond au rapport molaire exprimé en pourcentage du nombre de groupements (OH) divisé par 3 fois le nombre d'atomes d'aluminium, tel que défini précédemment dans la description). Le polychlorure d'aluminium utilisé est Aquarhone 18 commercialisé par la société RHODIA. La solution de polychlorure d'aluminium a été introduite à une température de 20° C.

Suite à l'introduction du polychlorure d'aluminium, on a mis en route l'agitation, avec une puissance transmise par unité de volume de 600 W/m³ qui correspond à une vitesse d'agitation de 240 tours/minute dans le mélangeur utilisé. On a laissé le système évoluer à température ambiante (20° C) pendant 10 minutes.

On a ensuite introduit dans le mélangeur, en une durée de 30 secondes, 0,95 mL (soit 1,3 g) d'une solution de chlorure ferrique (FeCl₃) (préalablement filtrée) ayant une teneur en FeCl₃ de 41% et une teneur en fer (III) de 141,3 g/L.

Suite à cette addition, on a laissé mûrir le milieu sous agitation pendant une durée de 10 minutes. On a ainsi obtenu, par vidange du mélangeur, 100g d'une composition notée (C4).

EXEMPLE 5**stabilité des compositions C1, C2, C3, C4.**

Chacune des compositions C1, C2, C3 et C4 a été soumise à un test de vieillissement accéléré simulant un stockage de la composition pendant quatre
5 mois à température ambiante.

Ce test a consisté à faire subir à chacun des échantillons cinq cycles successifs de températures, consistant chacun à laisser la composition pendant 24 heures à 4° C, puis pendant 24 heures à 45° C.

Pour chacune des compositions testées, il n'a été observé aucun dépôt de
10 précipité à l'issue des tests de vieillissement effectués.

EXEMPLE 6**traitement d'effluents aqueux par les compositions C1, C2, C3 et C4**

De façon à évaluer l'efficacité des compositions C1, C2, C3 et C4 pour le
15 traitement d'eaux usées, ces compositions ont été utilisées pour traiter une composition aqueuse contenant des matières en suspension (induisant une turbidité initiale de la composition de 307 NTU), des matières organiques (correspondant à une DCO initiale de la composition de 728 mg/L), des phosphates (à raison d'une teneur initiale de 75 mg/L) et des sulfures (à raison
20 d'une teneur initiale 2,5 mg/L).

Dans chacun des tests réalisés on a ajouté des quantités variables des différentes compositions C1, C2, C3 ou C4 dans 1000 mL du milieu aqueux testé.

Les résultats obtenus (produits en sortie de synthèse et après 4 mois de stockage à température ambiante) avec les différentes quantités des compositions
25 C1, C2 et C3, sont reportés dans le tableau 1 ci-après. Certains tests ont été réalisés avec des solutions fraîchement préparées, d'autres avec des solutions stockées pendant quelque mois. La durée de stockage (t) est indiquée entre parenthèse (t=0 : solution fraîchement préparée)

TABLEAU 1 :

traitement d'une eau usée type par les compositions (C1), (C2), (C3) et (C4)

Composition testée	Quantité de composition testée ajoutée à l'effluent	Turbidité après traitement	DCO après traitement	Teneur en sulfure après traitement	Teneur en phosphate après traitement
C1 (t=0)	300 ppm	10 NTU	300 mg/L	0,170 mg/L	0,20 mg/L
C1 (t=4 mois)	300 ppm	11 NTU	301 mg/L	0,170 mg/L	0,20 mg/L
C2 (t=0)	400 ppm	11 NTU	320 mg/L	0,195 mg/L	0,30 mg/L
C2 (t=4 mois)	400 ppm	11 NTU	315 mg/L	0,195 mg/L	0,30 mg/L
C3 (t=0)	400 ppm	12 NTU	359 mg/L	0,525 mg/L	0,10 mg/L
C3 (t=4 mois)	400 ppm	11 NTU	355 mg/L	0,525 mg/L	0,10 mg/L
C4 (t=0)	300 ppm	7 NTU	300 mg/L	1,7 mg/L	1,10 mg/L
C4 (t=4 mois)	300 ppm	8 NTU	305 mg/L	1,7 mg/L	1,10 mg/L

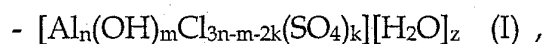
5 Les résultats ci-dessus mettent bien en évidence l'efficacité des compositions selon l'invention. Il ressort en outre sur la base des exemples ci-dessus que cette efficacité reste inchangée même après une durée de stockage important.

10 D'autres tests ont été mis en œuvre pour réaliser des compositions dans les conditions des exemples 1 à 4, mais en utilisant à titre de polyamine la polyamine commercialisée par la société S.N.F au lieu de la polyamine Equalis Opale commercialisée par RHODIA. Ces tests ont mené à l'obtention de résultats similaires aux résultats exposés ci-dessus.

15 Par ailleurs, des tests effectués avec des solutions stockées pendant de périodes plus importantes que 4 mois montrent que les compositions de l'invention conservent leur efficacité sur de longs laps de temps, généralement au moins pendant 6 mois, et le plus souvent pendant 9 mois, voire plus.

REVENDICATIONS

1. Composition comprenant, en solution, un mélange de :
 - (a) au moins un polychlorure d'aluminium faiblement basique ; et
 - (b) au moins un sel de fer,
- 5 la solution comprenant le mélange des composés (a) et (b) contenant en outre :
 - (c) au moins un polyélectrolyte cationique hydrosoluble, assurant un rôle d'agent stabilisant inhibiteur des phénomènes de gélification et de précipitation.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle se présente sous la forme d'une solution aqueuse des composés (a), (b) et (c).
- 10 3. Composition selon la revendication 1 ou selon la revendication 2, caractérisée en ce que la solution comprenant les composés (a), (b) et (c) a une viscosité inférieure ou égale à 500 cp à 20°C.
4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la solution comprenant les composés (a) et (b) est telle
 - 15 qu'après quatre mois de stockage, plus de 95% en masse, de préférence plus de 99%, des composés (a) et (b) restent en solution, et en ce que ladite solution conserve en outre une viscosité inférieure ou égale à 150 cp à 20°C, et de préférence inférieure ou égale à 100 cp à 20°C.
5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,
 - 20 caractérisée en ce que le polychlorure d'aluminium faiblement basique (a) est un composé répondant à la formule de formule (I) suivante :



dans laquelle :

n, m, sont des nombres positifs ;

25 k est un nombre positif ou nul compris entre 0 et 0,4n, k étant de préférence nul ;

(3n-m-2k) désigne un nombre positif ; et

z est un nombre entier positif au moins égal à 1,

et où le rapport $(m/3n) \times 100$ est inférieur ou égal à 60%.

6. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que le rapport $(m/3n) \times 100$ est compris entre 10 et 50%, et de préférence entre 15 et 45%.
- 5 7. Composition selon la revendication 5 ou selon la revendication 6, caractérisée en ce que la solution comprenant le mélange des composés (a), (b) et (c) à une teneur en polychlorure d'aluminium comprise entre 5 et 22% en masse, exprimée en équivalent Al_2O_3 .
8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,
10 caractérisée en ce que le sel de fer (b) est un sel de fer (II) ou de fer (III), choisi de préférence parmi un chlorure de fer (II) ou de fer (III), un sulfate de fer (II) ou de fer (III), un chlorosulfate de fer (III), ou un mélange de ces composés.
9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,
15 caractérisée en ce que le polyélectrolyte cationique (c) est un polymère ayant une masse moléculaire inférieure à 1 000 000 g/mol.
10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polyélectrolyte cationique (c) est un polymère porteur de groupements ammonium quaternaire ou de groupement amines quaternisables, choisi parmi les polyamines, les polyacrylamides, les polydmac, et les mélanges
20 de ces composés.
11. Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce que le polyélectrolyte cationique hydrosoluble (c) est une polyamine.
12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend un sel de fer (II), de préférence $FeCl_2$, à titre
25 de sel de fer (b).
13. Composition selon la revendication 12, caractérisée en ce que le ratio molaire Fe^{2+}/Al^{3+} au sein du mélange des composés (a), (b) et (c) est compris entre 1 et 10%, et de préférence entre 3 et 7%.

14. Composition selon la revendication 12 ou selon la revendication 13, caractérisée en ce que la teneur en polyélectrolyte cationique (c) au sein de la solution des composés (a), (b) et (c) est comprise entre 0,5 et 2% en masse de polyélectrolyte par rapport à la masse totale de la solution.
- 5 15. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée en ce qu'elle comprend un sel de fer (III), de préférence FeCl_3 , à titre de sel de fer (b).
16. Composition selon la revendication 15, caractérisée en ce que le ratio molaire $\text{Fe}^{3+}/\text{Al}^{3+}$ au sein du mélange des composés (a), (b) et (c) est compris entre 0,5 et 1,5%.
- 10 17. Composition selon la revendication 15 ou selon la revendication 16, caractérisée en ce que la teneur en polyélectrolyte cationique (c) au sein de la solution des composés (a), (b) et (c) est comprise entre 0,05 et 0,2% en masse de polyélectrolyte par rapport à la masse totale de la solution.
18. Procédé de préparation d'une composition selon l'une quelconque des
15 revendications précédentes, caractérisée en ce qu'il comprend les étapes consistant à :
- effectuer un mélange d'une solution du polychlorure d'aluminium faiblement basique (a) et du polyélectrolyte cationique hydrosoluble (c) ; puis
 - ajouter le sel de fer (b) au mélange des composés (a) et (c) précédemment
20 réalisé.
19. Procédé de préparation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 12 à 14, caractérisée en ce qu'il comprend les étapes consistant à :
- effectuer un mélange d'une solution du polychlorure d'aluminium faiblement basique (a) et du polyélectrolyte cationique hydrosoluble (c), à une température
25 comprise entre 40°C et 70°C ; puis
 - ajouter le sel (b) de fer (II) au mélange des composés (a) et (c) précédemment réalisé, sous forme d'une solution aqueuse ayant une température initiale comprise entre 10 à 30 °C, au moment de son introduction dans le mélange.

20. Procédé de préparation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 15 à 17, caractérisée en ce qu'il comprend les étapes consistant à :
- effectuer un mélange d'une solution du polychlorure d'aluminium faiblement basique (a) et du polyélectrolyte cationique hydrosoluble (c), à une température comprise entre 10 à 30°C ; puis
 - ajouter le sel (b) de fer (III) au mélange des composés (a) et (c) précédemment réalisé.
21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 18 à 20, dans lequel l'addition du sel de fer (b) dans le mélange des composés (a) et (b) est effectuée en une durée inférieure à 2 minutes, et de préférence en moins d'une minute.
22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 18 à 21, comprenant, suite à l'addition du sel de fer (b) dans le mélange des composés (a) et (b), une étape de mûrissement , consistant laisser le mélange sous agitation, pendant une durée de 5 à 30 minutes.
23. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, pour le traitement d'un effluent aqueux, notamment pour épurer une eau résiduaire.
24. Utilisation selon la revendication 23, caractérisé en ce que la composition est utilisée pour limiter ou éliminer des odeurs dans un effluent aqueux, en particulier des odeurs liées à la présence de dérivés soufrés.
25. Utilisation selon la revendication 24, dans laquelle la composition utilisée est une composition selon l'une quelconque des revendications 12 à 14.



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 635007
FR 0307226

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	US 5 294 352 A (WALDMANN JOHN J) 15 mars 1994 (1994-03-15) * revendication 1 * ---	1-17,23	C02F1/52 C01F7/56 C01G49/10 B01F17/00 B01F17/16
A	DE 198 28 467 A (METALLGESELLSCHAFT AG) 30 décembre 1999 (1999-12-30) * page 3, ligne 62,63; tableau 1 * ---	1,18,23	
A	GB 1 409 229 A (BETZ LABORATORIES) 8 octobre 1975 (1975-10-08) * page 6, ligne 18-26; revendication 1 * ---	1-17,23	
A	US 5 480 559 A (SMISSON ROBERT P M) 2 janvier 1996 (1996-01-02) * revendications 1,4-6 * ---	1,18,23	
A	EP 0 354 401 A (ALBERT ALFRED) 14 février 1990 (1990-02-14) * revendications 1,2 * -----	1,23	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			C02F
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
5 mars 2004		Serra, R	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date	
autre document de la même catégorie		de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		
		& : membre de la même famille, document correspondant	

1

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0307226 FA 635007**

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 05-03-2004

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 5294352 A	15-03-1994	CA 1326581 C	25-01-1994
		US 4891422 A	02-01-1990
		US 6136200 A	24-10-2000
		DE 3831421 A1	30-03-1989
		US RE34486 E	21-12-1993
		US 4902779 A	20-02-1990
		CA 1341392 C	08-10-2002
		CA 1279418 C	22-01-1991

DE 19828467 A	30-12-1999	DE 19828467 A1	30-12-1999

GB 1409229 A	08-10-1975	BE 816485 A1	16-10-1974
		CA 1003599 A1	11-01-1977
		FR 2275495 A1	16-01-1976
		NL 7406651 A	19-11-1975
		US 3915904 A	28-10-1975
		US 3953330 A	27-04-1976

US 5480559 A	02-01-1996	AU 1794792 A	30-12-1992
		CA 2102813 A1	18-11-1992
		DE 69221617 D1	18-09-1997
		EP 0588820 A1	30-03-1994
		GB 2255725 A ,B	18-11-1992
		WO 9220627 A1	26-11-1992
		IE 921560 A1	18-11-1992
		JP 6507573 T	01-09-1994
		NZ 242779 A	27-04-1995
		ZA 9203609 A	24-02-1993

EP 0354401 A	14-02-1990	DE 3825281 A1	01-02-1990
		EP 0354401 A1	14-02-1990
