



CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

Int. Cl.: C 07 D 415/00
C 07 D 239/42
C 25 B 3/00

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

FASCICULE DU BREVET A5

11

646 699

21 Numéro de la demande: 10571/79

73 Titulaire(s):
Takeda Chemical Industries, Ltd.,
Higashi-ku/Osaka-shi/Osaka (JP)

22 Date de dépôt: 28.11.1979

30 Priorité(s): 01.12.1978 JP 53-149419

72 Inventeur(s):
Niinobe, Takao, Yamaguchi (JP)
Yoshida, Kokichi, Yamaguchi (JP)
Yokoyama, Masao, Yamaguchi (JP)

24 Brevet délivré le: 14.12.1984

45 Fascicule du brevet
publié le: 14.12.1984

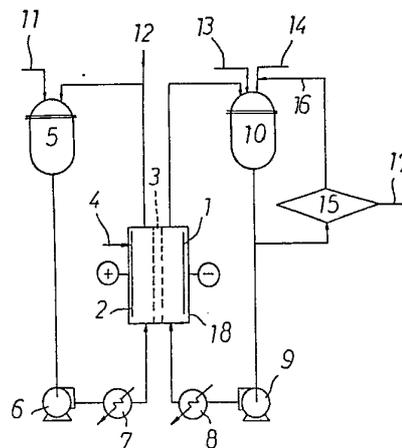
74 Mandataire:
Patmed AG, Basel

54 Procédé de production de la vitamine B₁ et de 2-méthyl-4-amino-5-amino-méthylpyrimidine et appareillage utilisé à ce propos.

57 La N-(2'-méthyl-4'-aminopyrimidyl-5')-méthyl-4-méthyl-5-β-hydroxyéthyl-thiothiazolone-(2) est oxydée électrochimiquement dans une solution acide placée dans le côté anodique, le potentiel superficiel de cette anode étant maintenu à une valeur qui ne dépasse pas celle qui génère l'oxygène de façon à produire de la vitamine B₁; simultanément, la 2-méthyl-4-amino-5-cyanopyrimidine est réduite du côté cathode en la 2-méthyl-4-amino-5-aminométhylpyrimidine.

Appareillage comprenant un compartiment anodique et un compartiment cathodique, séparés par au moins une feuille de membrane échangeuse de cations.

L'invention se rapporte à la préparation de vitamine B₁, et de son intermédiaire.



REVENDEICATIONS

1. Procédé de production de vitamine B₁ et de 2-méthyl-4-amino-5-amino-méthyl-pyrimidine, caractérisé en ce que dans un appareil d'électrolyse on sépare le côté anode du côté cathode à l'aide d'au moins une feuille d'une membrane échangeuse de cations, et l'on oxyde de façon électrochimique la N-(2'-méthyl-4'-aminopyrimidyl-5')-méthyl-4-méthyl-5-β-hydroxyéthyl-thiothiazolone-(2) dans une solution acide placée du côté anode, le potentiel superficiel de l'anode étant maintenu à une valeur qui ne dépasse pas celle qui libère l'oxygène de façon à produire de la vitamine B₁, tandis que l'on réduit par voie électrochimique et en même temps la 2-méthyl-4-amino-5-cyanopyrimidine se trouvant dans une solution acide du côté cathode, pour ainsi produire de la 2-méthyl-4-amino-5-aminométhylpyrimidine.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'oxydation du côté anodique est effectuée dans un anolyte acidifié par un acide minéral, de préférence de l'acide sulfurique, et que la réduction du côté cathodique est réalisée à l'aide de palladium dans les conditions rendues acides par un acide minéral.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'anode est constituée de carbone, ou bien de platine, rhodium ou ruthénium, ou d'un matériau revêtu de l'un de ces trois derniers éléments, et que la cathode est constituée d'un matériau revêtu de palladium ou d'un alliage contenant du palladium.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on réalise l'oxydation du côté anodique en maintenant un potentiel superficiel de l'anode à une valeur comprise entre +0,6 et 1,1 volt par rapport à une électrode saturée au Calomel, et en utilisant une anode de carbone.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on effectue l'oxydation du côté anodique en maintenant le potentiel superficiel de l'anode à une valeur comprise entre +0,9 et 1,2 volt par rapport à une électrode daturée au Calomel, et en utilisant une anode de platine ou revêtue de platine.

6. Appareillage pour la mise en œuvre du procédé selon la revendication 1 en vue de produire de façon électrochimique de la vitamine B₁ et de la 2-méthyl-4-amino-5-amino-méthylpyrimidine, caractérisé en ce qu'il comprend un compartiment anodique pour recevoir une solution acide de N-(2'-méthyl-4'-aminopyrimidyl-5')-méthyl-4-méthyl-5-β-hydroxyéthyl-thiothiazolone-(2), un compartiment cathodique pour recevoir une solution acide de 2-méthyl-4-amino-5-cyanopyrimidine, et un compartiment distinct pour recevoir une solution acide, ce dernier étant formé par deux feuilles de membranes échangeuses de cations.

7. Appareillage selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'anode est en carbone, ou bien en platine, rhodium ou ruthénium, ou bien en un matériau revêtu de l'un de ces trois derniers éléments et que la cathode est constituée par un matériau revêtu de palladium ou un alliage contenant du palladium.

La présente invention concerne un procédé pour produire de la vitamine B₁ et de la 2-méthyl-4-amino-5-amino-méthylpyrimidine, ainsi qu'un appareillage convenant à cette fin.

On connaît un procédé d'oxydation électrochimique de N-(2-méthyl-4'-aminopyrimidyl-5')-méthyl-4-méthyl-5-β-hydroxyéthyl-thiozalone-(2) (dénommé par la suite «SB₁»), pour produire la vitamine B₁, et un procédé pour réduire de façon électrochimique la 2-méthyl-4-amino-5-cyanopyrimidine (dénommée par la suite «C.P.») pour obtenir la 2-

méthyl-4-amino-5-aminométhyl-pyrimidine (dénommée par la suite «D.P.»), qui est un intermédiaire servant à la production de la vitamine B₁ (Voir à ce propos les brevets japonais Nos. 133 464, 172 429, et 174 168, et les demandes de brevets japonais publiées sous les Nos. 5019 et 3977, en 1951).

Cependant, de tels procédés sont conçus pour réaliser séparément des réactions d'oxydation anodique et de réduction cathodique; ils s'avèrent pratiquement insatisfaisants en ce qu'ils consomment inutilement de l'énergie électrique à 10 électrodes opposées et que l'installation d'unités de réaction distinctes n'est pas en elle-même valable du point de vue économique.

Après avoir effectué de nombreuses recherches afin de surmonter les inconvénients décrits ci-dessus, la titulaire a mis au 15 point un procédé valable à l'échelle industrielle et extrêmement avantageux, capable d'effectuer simultanément, à la fois les réactions d'oxydation et de réduction dans les régions cathodique et anodique, respectivement.

La présente invention fournit donc un procédé et un appa- 20 reillage pour réaliser la production électrochimique de vitamine B₁ et de D.P., par des réactions simultanées ayant lieu aux deux électrodes, selon lesquelles SB₁ est oxydé du côté de l'anode, et C.P. est réduite du côté de la cathode.

L'invention fournit un procédé pour produire la vitamine 25 B₁ et de la 2-méthyl-4-amino-5-amino-méthyl pyrimidine dans lequel dans un appareil d'électrolyse on sépare le côté anode du côté cathode à l'aide d'au moins une feuille de membrane échangeuse de cations, et l'on oxyde de façon électrochimique la N-(2'-méthyl-4'-aminopyrimidyl-5')-méthyl-4- 30 méthyl-5-β-hydroxyéthyl-thiothiazolone (2) dans une solution acide, placée du côté anode, le potentiel superficiel de l'anode étant maintenu à une valeur qui ne dépasse pas celle qui libère l'oxygène, de façon à permettre la production de la vitamine B₁, tandis que l'on réduit par voie électrochimique et 35 en même temps, la 2-méthyl-4-amino-5-cyanopyrimidine, se trouvant dans une solution acide du côté cathode, pour ainsi produire de la 2-méthyl-4-amino-5-aminométhylpyrimidine.

Selon un autre aspect de l'invention, celle-ci a pour objet un appareillage pour produire de façon électrochimique la vi- 40 tamine B₁ et la 2-méthyl-4-amino-5-amino méthylpyrimidine, cet appareillage comprenant un compartiment anodique pour recevoir une solution acide de N-(2'-méthyl-4'-aminopyri- midyl-5')-méthyl-4-méthyl-5-β-hydroxyéthyl-thiothiazolo- 45 ne-(2), un compartiment cathodique pour recevoir une solu- tion acide de 2-méthyl-4-amino-5-cyanopyrimidine, et un compartiment distinct pour recevoir une solution acide, ce dernier étant formé par deux feuilles de membranes échangeu- ses de cations.

D'autres buts et avantages de la présente invention appa- 50 raîtront à la lecture de la description suivante et de la figure jointe, données à titre illustratif mais non limitatif.

La Figure unique est un diagramme d'écoulement mon- 55 trant un aperçu de la méthode et de l'appareillage selon la présente invention.

En effectuant simultanément les réactions d'électrolyse or- 60 ganique à l'anode et à la cathode, le plus difficile est de rendre complètement compatibles les conditions électrochimiques régnant aux deux électrodes, bien que des recherches poussées soient nécessaires pour prévenir le mélange des électrolytes et des substances organiques aux deux électrodes, ainsi que des réactions individuelles d'oxydation et de réduction.

Dans la réaction d'oxydation de la SB₁ à l'anode, il est évident, d'après nos expériences, que la sélectivité et le rende- 65 ment de la réaction, tout en dépendant de la nature du maté- riau constituant l'électrode et de la composition de l'électrolyte, sont fortement influencés en particulier par le potentiel su- perficiel de l'électrode, et le maintien d'un potentiel d'électro- de précis s'est avéré être primordial pour réaliser le procédé.

De façon plus particulière, dans le cas où l'on effectue une réaction sous un courant constant pour réaliser la réaction d'oxydation électrolytique de SB_1 , de façon générale, le potentiel anodique augmente avec la consommation de SB_1 et atteint éventuellement un potentiel générant de l'oxygène, conduisant à une diminution notable du rendement due à un rendement courant réduit vers la fin de la réaction, et à une formation plus grande de sous-produits tels que des substances fluorescentes.

Il est donc indispensable pour améliorer le rendement et l'efficacité du courant, d'effectuer l'oxydation sous contrôle des potentiels d'électrodes, tout en maintenant le potentiel de l'anode à une valeur qui ne dépasse pas celle qui libère de l'oxygène. Le potentiel convenable varie en fonction de la nature du matériau constituant l'anode mise en œuvre.

L'anode peut être constituée d'un quelconque matériau résistant aux acides: par exemple, le carbone, le rhodium, le platine, le ruthénium ou l'oxyde de plomb (PbO_2). Du point de vue industriel, il est intéressant d'utiliser une électrode de carbone ou une électrode revêtue de platine, de rhodium, de ruthénium, etc. Entre autres, il est intéressant s'utiliser du carbone car il ne suscite pas de génération d'oxygène lors de la réaction, et on n'observe aucune consommation de cette électrode, bien que celle-ci doit exister.

Le potentiel anodique à contrôler peut être à un niveau qui ne dépasse pas celui qui génère de l'oxygène; dans le cas d'une électrode en platine ou revêtue de platine, par exemple, il est préférable de mettre en œuvre un potentiel anodique compris entre +0,9 et 1,2 volt et, dans le cas du carbone, ce potentiel est de préférence compris entre +0,6 et 1,1 volt, par rapport à une électrode saturée au Calomel (dénommée par la suite «S.C.E.»).

On peut utiliser un quelconque anolyte rendu acide par un acide minéral, et, en particulier, l'anolyte acidifié par l'acide sulfurique est particulièrement intéressant en ce qui concerne le rendement.

Afin d'éviter la formation de produits secondaires et le mélange avec le catholyte au cours de la réaction, on a trouvé qu'il est efficace de maintenir les deux compartiments des électrodes séparés par une membrane échangeuse de cations.

Par ailleurs, la réduction électrolytique de C.P. du côté de la cathode est réalisée à l'aide de palladium dans des conditions acides, obtenues avec un acide minéral. Le palladium est généralement mis en œuvre sous forme d'une électrode revêtue de palladium et, éventuellement, il peut être utilisé sous forme d'une plaque d'électrode d'un alliage contenant du palladium, tel qu'un alliage Pd-Ni. On peut facilement déposer cet enduit en ajoutant un sel de palladium, tel que du chlorure de palladium, au catholyte, et on envoie du courant pour permettre au palladium de se déposer sur la cathode. La matière de base de la cathode peut être, dans un tel cas, par exemple, du platine, de l'argent, du carbone, etc.

Dans une telle réaction de réduction électrolytique, par rapport à la réaction d'oxydation électrolytique de SB_1 , l'effet exercé par le potentiel de l'électrode est relativement mineur, et le potentiel d'électrode, bien que variant avec les concentrations de C.P. n'ayant pas réagi, peut être conservé à une valeur relativement stable grâce au maintien de la densité de courant. On a constaté qu'il est également efficace d'ajouter en temps opportun du chlorure de palladium, afin de réaliser une stabilisation supplémentaire de celui-ci.

Cependant, lorsque la concentration de C.P. n'ayant pas réagi est extrêmement réduite, alors que la réaction de déroulement, on assiste à une diminution remarquable du rendement du courant, de même que dans le cas de SB_1 , ainsi qu'une chute notable du rendement à la suite d'une formation plus grande de sous-produits, tels que d'un composé hydroxyméthylé, et donc, il est efficace et économique d'arrêter la réaction au

moment où le taux de conversion atteint 70 à 80%, et de récupérer par séparation les matières de départ n'ayant pas réagi.

A la suite des études menées par la titulaire, on a constaté que l'on peut laisser se dérouler simultanément les réactions d'oxydation à l'anode et de réduction à la cathode.

En tenant compte des conditions optimales électrochimiques des deux réactions, il est souhaitable, non seulement de contrôler de façon préférentielle le potentiel d'électrode du côté anode mais, également, de maintenir la densité de courant et le potentiel d'électrode du côté de la cathode, dans des gammes fixées, respectivement.

Selon un aspect de l'invention, lorsque la cathode est une plaque de platine-titane, par exemple, on a constaté que la densité de courant préférée est comprise entre 2,5 et 15,0 A/dm², le potentiel d'électrode se trouvant entre -0,2 et 0,4 volt. De plus, les expériences ont montré que la concentration de SB_1 n'ayant pas réagi a un effet sur la densité de courant dans la réaction d'oxydation du côté de l'anode; en ajustant la concentration de cette SB_1 n'ayant pas réagi, on peut contrôler la densité de courant, ce qui permet de satisfaire aux conditions électrochimiques du côté de la cathode, et de rendre compatibles les réactions de déroulant aux deux électrodes.

Selon l'invention, il faut maintenir séparés et isolés l'anolyte et le catholyte à l'aide de deux membranes échangeuses de cations. De telles membranes sont, par exemple, des membranes échangeuses de cations, ayant un groupe acide sulfonique ou carboxylique et, de préférence, un cation fortement acide, telles que celles qui sont disponibles sous les dénominations commerciales de, par exemple, NEOSEPTA, CL-25T CH-45T, C66-5T (Tokuyama Soda CO. Ltd., Yamaguchi, Japon), et SELEMION CMV (Asahi Glass Co., Ltd., Tokyo, Japon).

Comme une fuite de SB_1 de l'anolyte dans le catholyte inhibe la réaction de réduction à la cathode, il est préférable de mettre en œuvre des membranes échangeuses de cations qui ne laissent pas passer des cations ayant un poids moléculaire de 200, ou davantage.

La membrane échangeuse de cations peut être utilisée sous forme d'une feuille et, éventuellement, de plusieurs et, de préférence, de deux feuilles., celle-ci forme ainsi un compartiment distinct dans lequel on introduit une solution acide pour effectuer l'électrolyse., on peut, de plus, contrer de façon continue ou non la solution se trouvant dans le compartiment distinct afin d'empêcher toute pénétration de composés indésirables provenant des compartiments anodique et cathodique, par exemple, une infiltration possible de SB_1 .

Selon la présente invention, de cette façon, l'oxydation et la réduction électrolytiques peuvent être effectuées simultanément et efficacement. De plus, lorsque la seule réaction de réduction électrolytique est réalisée dans le procédé classique, le dégagement de chlore est inévitable dans le cas où il existe des ions chlore dans la solution électrolytique, tandis que, selon la présente invention, une telle pollution de l'air peut être évitée.

Le procédé selon l'invention peut être appliqué en continu ou en discontinu. L'invention est davantage décrite à l'aide des exemples suivants qui ne sauraient en aucun cas en limiter la portée.

Bain électrolytique et appareillage mis en œuvre dans les Exemples –

Les descriptions qui suivent sont données en référence au dessin annexé.

Ce dessin représente un bain électrolytique 18, une cathode 1, une anode 2, deux feuilles de membranes échangeuses de cations, représentées par l'indice 3, un tube Rugin 4, un récipient de relais 5 pour un compartiment anodique, des pompes de circulation représentées par les indices 6 et 9, des échangeurs de chaleur représentés par les indices 7 et 8, un récipient de relais 10 pour un compartiment cathodique, un conduit

d'alimentation 11 pour la Sb₁, un conduit de décharge 12 pour la vitamine B₁, un conduit d'alimentation 13 pour le chlorure de palladium, un conduit d'alimentation 14 pour la C.P., une unité de récupération 15 pour la C.P., un conduit d'alimentation 16 pour la C.P. récupérée, un conduit de décharge 17 pour la D.P. L'aire superficielle de chacune des électrodes est de 4 dm², et le potentiel anodique est contrôlé par un dispositif potentiel constant.

Pretraitement de la cathode:

Avant d'effectuer la réaction, on introduit dans le compartiment cathodique, une solution de chlorure de palladium (0,5 g dans l'Exemple 1 et 0,6 g dans l'Exemple 2) dans une solution d'acide chlorhydrique à 8%, afin de permettre un dépôt de palladium sur la cathode, sous l'effet d'une densité de courant de 0,2 A/dm².

Les solutions se trouvant dans les deux compartiments des

électrodes sont soumises à une circulation forcée à l'aide de pompes (débit d'écoulement compris entre 5 et 10 cm/s), tandis qu'un refroidissement est effectué à l'aide des échangeurs thermiques installés à l'extérieur en 7 et 8.

5

Exemple 1

On dispose d'un appareillage d'électrolyse, tel que décrit plus haut, qui est muni de membranes NEOSEPTA CL-25T (dénomination commerciale des membranes échangeuses de cations fortement acides, produites par la Tokuyama Soda Co., Ltd, Japon).

On effectue la réaction en maintenant le potentiel anodique à 1,1 volt par rapport à l'électrode au Calomel, avec température de réaction de 10 °C et dans les conditions de charge-ment suivantes:

	Côté Cathode	Côté Anode
Plaques d'électrode	Plaque de Pt-Ti ¹⁾ *, 4 dm ²	Plaque de Pt-Ti, 4 dm ²
Matières brutes introduites	C.P. 44,7 g; PdCl ₂ 0,45 g	SB 71,4 g
Solutions électrolytiques	HCl à 8% 1000 ml	H ₂ SO ₄ à 5% 500 ml

Le compartiment distinct formé par les membranes échangeuses de cations est rempli d'acide sulfurique à 3%.

Au début de la réaction, la densité de courant est de 2,8 A/dm². On fournit, ci-après, les données analytiques ainsi que

les rendements de courant tels que déterminés par la chromatographie liquide à grande vitesse, effectuée 4,5 heures après le début de la réaction.

	Côté Cathode	Côté Anode
Produits dans les solutions de réaction	D.P. 33,2 g	Vitamine B ₁ ²⁾ * 67,5 g
Matières brutes n'ayant pas réagi	C.P. 11,4 g	SB ₁ 10,8 g
Taux de conversion	72,7%	83,3%
Rendement du courant	78,0%	98,0%

** Remarques:*

¹⁾ Plaque de Pt-Ti: Plaque de titane (épaisse de 2 mm) revêtue d'une couche de 2μ de platine.

²⁾ Quantité de produit déterminé sous forme de chlorhydrate de la vitamine B₁.

Exemple 2

Les plaques de platine-titane de l'Exemple 1 sont remplacées par des plaques de carbone de 4 dm² de surface. Les matières de départ sont ajoutées au cours de la réaction de la façon décrite dans le tableau suivant, tandis que la température réactionnelle est maintenue à 10 °C, et le potentiel de l'anode a une valeur de 0,9 volt par rapport à l'électrode au Calomel:

	Côté Cathode	Côté Anode
Quantité de matières brutes introduites au début de la réaction	C.P. 30 g. PdCl ₂ 03 g	SB ₁ 22,5 g
Solution électrolytique	HCl à 8%, 1000 ml	1% H ₂ SO ₄ 500 ml
Matières brutes ajoutées en 5 h après le début de la réaction	Total de C.P. 30,5 g/5 h	Total de SB ₁ 75 g/5 h
PdCl ₂	10 ml de HCl à 8% contenant 2% de PdCl ₂ ajoutés en 1 h entre 3,5 et 4,5 h après le début.	

La densité de courant est de 3,1 A/dm² au début de l'électrolyse. Le tableau ci-après fournit les résultats analytiques et

les demandes de courant obtenus sur la solution de réaction, prélevée 4 h après le début de la réaction.

Côté Cathode Côté Anode

Produits dans les solutions de réaction	D.P. 44,2 g	Vitamine B ₁ 83,0 g
Matières brutes	C.P. 15,5 g	SB ₁ 12,6 g
Taux de conversion	71,0%	85,0%
Rendement du courant	74,0%	98,0%

Exemple 3

On explique ici une méthode de production en continu. En se référant au dessin, on introduit en continu chacune des solutions de matières brutes dans le compartiment anodique ou le compartiment cathodique par les conduits 11, 5, 6 et 7 ou 14, 10, 9 et 8, respectivement, et on les recycle en continu vers

5 ou 10. Le volume en excès de solution dans chacun des compartiments est éliminé par 12 ou, par 10 et 15, de 17 afin de maintenir des volumes constants de solutions dans chacun des compartiments.

– Conditions de réaction:

Densité de courant électrique	7 A/dm ³ (courant constant).	
Electrode	Plaque Pt-Ti, 4 dm ² telle que dans l'Exemple 1.	
Température de réaction	10 °C ± 1 °C dans le côté Cathode. 25 °C ± 1 °C dans le côté Anode.	
Volumes recyclés des électrolytes	Anolyte 1,5 L. Catholyte 1,5 L.	
Compositions des solutions dans les compartiments cathodique et anodique au début de la réaction	Côté Cathode	Côté Anode
	C.P. 1,5 p/v% (22,5 g/HCl à 3% 1 500 m ³)	SB ₁ 6 p/v% (90 g/H ₂ O à 2,5% 1 500 ml)
Composition de la solution remplissant le compartiment distinct formé par les deux membranes	acide sulfurique à 2%.	

Composition des solutions introduites dans les compartiments cathodique et anodique, respectivement:

	Côté Cathode	Côté Anode
~ Concentrations des matières brutes	C.P. 8 p/v%	SB ₁ 20 p/v%
~ Concentration totales d'acide	7 p/v%	6 p/v%

Volumes des solutions chargées et déchargées:

	Côté Cathode	Côté Anode
~ Volume des solutions d'alimentation et de décharge	420 ml/h	360 ml/h

(Afin de maintenir des volumes constants des solutions de recyclage, les volumes des solutions d'alimentation et de décharge sont équilibrés l'un avec l'autre).

Avant d'effectuer la réaction, on dépose du palladium sur la plaque cathodique, dans un catholyte constitué par de l'acide chlorhydrique à 3% contenant 1,2 g de chlorure de palladium, avec une densité de courant de 0,1 A/dm² à 10 °C; une solution d'acide sulfurique à 2% constitue à la fois l'anolyte et la solution remplissant le compartiment distinct formé par les deux membranes échangeuses d'ions.

50 Vitesse de recyclage des solutions:

On maintient à 30 cm/s les vitesses superficielles des solutions de recyclage dans le compartiment anodique et dans le compartiment cathodique; cette vitesse est de 5 cm/s dans le compartiment distinct, de telle sorte que la pression régnant dans ce compartiment est légèrement supérieure à celles des compartiments anodique et cathodique.

55 Dans les conditions de réaction indiquées ci-dessus, on effectue la réaction pendant 20 heures et obtient les résultats consignés dans le tableau, ci-après.

60

	Côté Cathode	Côté Anode
Produits dans les solutions de réaction	D.P. 546 g	V.B ₁ 1139,1 g
Matières brutes n'ayant pas réagi	C.P. 147,9 g	SB ₁ 534,1 g
Taux de conversion	79%	66%
Rendement du courant	76%	97%

Bien entendu, la présente invention n'est nullement limitée aux exemples et modes de mise en œuvre décrits ci-dessus; elle est susceptible de nombreuses variantes accessibles à

l'homme de l'art, suivant les applications envisagées et sans que l'on ne s'écarte de l'esprit de l'invention.

