

⑲ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

⑪ N° de publication : **2 768 723**

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

⑫ N° d'enregistrement national : **97 11890**

⑮ Int Cl⁶ : C 07 C 7/20, C 07 C 11/167, 11/18, C 08 F 2/42, 12/08
// C 07 C 43/205, 39/08

⑬

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑱ Date de dépôt : 24.09.97.

⑳ Priorité :

⑳ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 26.03.99 Bulletin 99/12.

㉑ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

㉒ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

㉓ Demandeur(s) : RHODIA CHIMIE — FR.

㉔ Inventeur(s) : LARTIGUE PEYROU FRANCOISE et
GALLIOT JEAN CLAUDE.

㉕ Titulaire(s) :

㉖ Mandataire(s) : RHODIA SERVICES.

㉗ COMPOSITION EMPECHANT LA POLYMERISATION DE MONOMERES A INSATURATION ETHYLENIQUE ET
SON PROCEDE DE PREPARATION.

㉘ L'invention a pour objet une composition destinée à
empêcher la polymérisation radicalaire de monomères à in-
saturation éthylénique caractérisée par le fait qu'elle com-
prend au moins :

- un ou plusieurs dérivés du catéchol,
- et un éther aromatique.

FR 2 768 723 - A1



COMPOSITION EMPECHANT LA POLYMERISATION DE MONOMERES A
INSATURATION ETHYLENIQUE ET SON PROCEDE DE PREPARATION.

5 La présente invention a pour objet une composition liquide dans une gamme de température allant de la température ambiante à -20°C, susceptible d'être utilisée comme inhibiteur de la polymérisation radicalaire de monomères à insaturation éthylénique. Elle concerne plus particulièrement les monomères vinyliques.

10 L'invention vise également le procédé de préparation de la composition.

Les monomères à insaturation éthylénique sont enclins à polymériser spontanément sous l'action de la chaleur. Or, une polymérisation prématurée doit être évitée lors de la fabrication, de la purification et du stockage desdits
15 monomères. En cours de fabrication ou de purification, une polymérisation précoce est préjudiciable puisqu'elle provoque une chute des rendements de production et un encrassement des installations rendant souvent nécessaire l'arrêt momentané de la production pour des raisons de maintenance d'où un surcoût de la production. Du fait de l'exothermicité de la réaction de
20 polymérisation, des explosions et incendies sont également à craindre.

Or, certains monomères à insaturation éthylénique sont particulièrement sujets à de telles réactions de polymérisation. C'est notamment le cas des mono-
et dioléfines et plus particulièrement des dioléfines à doubles liaisons
conjuguées, par exemple, isoprène et 1,3-butadiène, ainsi que des composés
25 vinyliques.

De façon à empêcher la polymérisation des monomères à insaturation éthyléniques, il est connu dans la technique d'ajouter un ou plusieurs inhibiteurs ou retardateurs de polymérisation, soit de façon préventive en cours de fabrication, soit encore directement auxdits monomères avant leur utilisation. Ces
30 composés sont généralement des inhibiteurs de polymérisation radicalaire.

Il est également utile dans ce domaine technique de disposer d'un inhibiteur d'urgence capable de stopper la polymérisation desdits monomères dans les procédés classiques de synthèse par polymérisation, dans le cas où survient un problème technique sur l'installation.

35 Le principal inhibiteur utilisé est le 4-tert-butylcatéchol, lequel est additionné seul ou éventuellement en mélange avec d'autres inhibiteurs.

A ce propos, on peut citer US 2 478 710, US 3 405 189 et JP 19 633/64, lesquels décrivent la stabilisation du butadiène, de l'isoprène et du 1,3-

pentadiène et du cyclopentadiène. De même, FR 2 696 171, US 3 390 198 et EP 403 672 illustrent la stabilisation de monomères vinyliques. Plus généralement, on peut se reporter à US 2 925 449 et US 4 487 981.

5 Le 4-tert-butylcatéchol est un composé solide à température ambiante. Son point de fusion est 54°C. Ainsi, de façon à être facilement injecté au niveau des rebouilleurs, des réservoirs, des réacteurs, des lignes de stockage et des reflux de distillation des installations industrielles, il doit être solubilisé au préalable soit dans le monomère à stabiliser, soit dans un solvant organique donné.

10 Ainsi, le 4-tert-butylcatéchol est commercialisé par la Société RHONE-POULENC sous forme de composition dans l'eau, dans le méthanol, dans l'isobutanol, dans le toluène et dans le xylène.

15 Ces compositions ne donnent pas entièrement satisfaction car elles ne sont pas liquides à des températures négatives c'est-à-dire inférieures à 0°C. De fait, le 4-tert-butylcatéchol présente un point de cristallisation supérieur à 0°C dans le méthanol, le toluène et le xylène. Par ailleurs, dans des conditions particulières et notamment sous contraintes vibrationnelles ou mécaniques, une cristallisation partielle du 4-tert-butylcatéchol à partir des compositions correspondantes dans l'eau et l'isobutanol est observée pour une température supérieure à 0°C.

20 Ainsi, afin d'éviter une cristallisation du 4-tert-butylcatéchol, les solutions commerciales décrites ci-dessus sont préchauffées entre 20°C et 60°C et maintenues à ces températures afin d'être injectées sur les procédés de fabrication des monomères cibles, ce qui implique l'utilisation de lignes industrielles thermostatées.

25 La présente invention vise à fournir des compositions à base de 4-tert-butylcatéchol utilisables en tant qu'inhibiteur de polymérisation et ne présentant pas les inconvénients des compositions de l'état de la technique, c'est-à-dire liquides à des températures allant de la température ambiante jusqu'à environ -20°C. A ces températures en effet, les compositions de l'invention restent sous forme liquide sans qu'il soit possible d'observer la cristallisation ou la vitrification
30 du 4-tert-butylcatéchol.

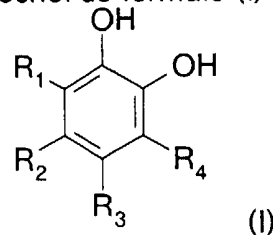
Précisément, les compositions de l'invention qui sont liquides dans la plage allant de la température ambiante jusqu'à une température de -20°C, comprennent :

- 35
- un ou plusieurs dérivés du catéchol,
 - et un éther aromatique.

Par "température ambiante", on entend généralement une température comprise dans une gamme de températures allant de 15°C à 25°C.

Il est à noter que la borne supérieure de la gamme de températures ne présente aucun caractère critique.

- 5 De manière préférée, les compositions de l'invention comprennent au moins un ou plusieurs dérivés du catéchol de formule (I) :



- dans ladite formule :

- 10 . R₁, R₂, R₃, et R₄, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ou un groupe alkoxy,
- . au moins un substituant parmi R₁, R₂, R₃, et R₄ représente un atome d'hydrogène,
- . au plus trois substituants parmi R₁, R₂, R₃, et R₄ représentent un atome d'hydrogène.

15

Par "alkyle", on entend selon l'invention une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée telle que par exemple, méthyle, n-butyle, tert-butyle, n-propyle, isopropyle et octyle.

20 Par "alkoxy", on entend selon l'invention un groupe alkyl-oxy où le groupe alkyle est tel que défini précédemment. De préférence, le groupe alkoxy est un groupe isopropoxy.

Dans le présent texte, l'expression "dérivé de catéchol" englobe les composés de formule (I), à l'exception du catéchol dans lequel R₁, R₂, R₃, et R₄ représentent tous un atome d'hydrogène.

25 Un premier groupe préféré de dérivés du catéchol est celui constitué des composés de formule (I) dans laquelle R₁, R₂, R₃, et R₄, identiques ou différents, sont choisis parmi un atome d'hydrogène, un groupe alkyle C₁-C₁₂, de préférence, C₁-C₄ et un groupe alkoxy en C₁-C₁₂, de préférence en C₁-C₄.

30 Un autre groupe de dérivés préférés du catéchol est constitué des composés de formule (I) dans lesquels au moins trois substituants parmi R₁, R₂, R₃, et R₄ représentent un atome d'hydrogène. Parmi ceux-ci, ceux pour lesquels le quatrième substituant R₁, R₂, R₃, ou R₄, est choisi parmi un groupe alkyle C₁-C₁₂, de préférence, C₁-C₄ et un groupe alkoxy en C₁-C₁₂, de préférence en C₁-C₄, sont encore plus avantageux.

Un troisième groupe de composés préférés est celui constitué du 3-méthylcatéchol, du 4-méthylcatéchol, du 3-isopropylcatéchol, du 3-butyl-5-méthylcatéchol, du 4-tert-butylcatéchol, du 3,5-di-tert-butylcatéchol, du 4,6-di-tert-butylcatéchol, du 3-octyl-5-méthylcatéchol, du 4-isopropoxycatéchol, du 3,6-diisopropylcatéchol.

On notera que tous les dérivés du catéchol sont commercialisés ou facilement préparés par l'Homme du Métier.

Parmi ces dérivés du catéchol, le 4-tert-butylcatéchol est le composé préféré.

Une autre caractéristique de la composition de l'invention est de comprendre, à titre de solvant, un éther aromatique.

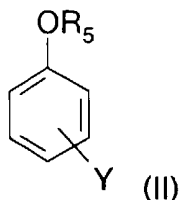
Dans l'exposé qui suit de la présente invention, on entend "par éther aromatique", un composé aromatique dont un atome d'hydrogène directement lié au noyau aromatique est remplacé par un groupe éther et par "composé aromatique", la notion classique d'aromaticité telle que définie dans la littérature, notamment par Jerry MARCH, *Advanced Organic Chemistry*, 4^{ème} édition, John Wiley and Sons, 1992, pp. 40 et suivantes.

Plusieurs critères président au choix du solvant.

Le dérivé du catéchol doit être soluble dans l'éther aromatique et ne doit pas cristalliser à la température d'utilisation.

L'éther aromatique doit être liquide dans la gamme de température d'utilisation et présenter une température de cristallisation inférieure à 0°C, de préférence, inférieure à -20°C.

Plus précisément, l'éther aromatique convenant à l'invention peut être représenté par la formule générale (II) :



dans ladite formule (II), les différents symboles représentent :

- R₅ représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 4 atomes de carbone ;
- Y représente un atome chlore ou de fluor.

Comme exemples de groupes R₅, on peut citer les groupes méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle, sec-butyle, tert-butyle.

On peut également mettre en oeuvre un mélange d'éthers aromatiques.

Les éthers aromatiques mis en oeuvre plus préférentiellement dans les compositions de l'invention sont :

- l'anisole,
- le phénétole,
- 5 - le 2-chloroanisole,
- le 3-chloroanisole,
- le 4-chloroanisole,
- le 2-fluoroanisole,
- le 4-fluoroanisole,

10 L'anisole est le solvant préféré mis en oeuvre dans les compositions de l'invention. Il présente des propriétés intéressantes. C'est un produit non toxique, stable thermiquement, ayant un haut point d'ébullition (154°C) et un point éclair élevé (51°C).

15 Les compositions de l'invention comprennent au moins le ou un dérivé du catéchol et un éther aromatique. Les proportions massiques de chaque constituant sont aisément déterminées par l'Homme du métier. La composition obtenue doit assurer une stabilité maximale du dérivé du catéchol qui ne doit pas se solidifier ou cristalliser dans la plage de température considérée.

Les compositions préférées de l'invention comprennent :

- 20 - de 30 à 60 % en poids de dérivé(s) du catéchol,
- de 40 à 70 % en poids d'un éther aromatique.

Afin d'obtenir une composition liquide à une température inférieure à -10°C, on met en oeuvre préférentiellement :

- 25 - de 30 à 50 % en poids de dérivé(s) du catéchol,
- de 50 à 70 % en poids d'un éther aromatique.

On peut se référer aux exemples qui précisent selon la température, la forme de la composition obtenue.

30 En ce qui concerne le procédé de préparation des compositions de l'invention, il est quelconque dans la mesure où il conduit à une composition homogène.

On peut mélanger dans n'importe quel ordre les constituants de la composition revendiquée, à température ambiante ou à une température supérieure, par exemple comprise entre 50°C et 60°C.

35 Les compositions de l'invention sont des agents inhibiteurs de polymérisation. Ils peuvent donc être utilisés en tant que stabilisants des monomères à insaturation éthylénique les plus susceptibles de se dégrader par polymérisation, soit par addition directe auxdits monomères purs, soit par addition à des solutions desdits monomères.

Toutefois, selon un mode préféré, les compositions de l'invention sont utilisées en tant qu'inhibiteurs de polymérisation en cours de synthèse desdits monomères. Ceux-ci sont ajoutés au milieu réactionnel à n'importe quelle étape du procédé de synthèse.

5 Selon un autre de ses aspects, l'invention concerne un procédé destiné à empêcher la polymérisation d'un monomère à insaturation éthylénique lors de la synthèse dudit monomère, comprenant l'addition au milieu réactionnel, d'une composition de l'invention, à une étape quelconque dudit procédé de synthèse.

Il n'est pas utile d'ajouter une grande quantité d'inhibiteur de polymérisation.

10 La quantité optimale devant être additionnée, dépend de la nature du monomère à insaturation éthylénique à stabiliser.

Ainsi, la quantité idéale d'inhibiteur devra être évaluée au cas par cas.

Généralement, la composition de l'invention est additionnée en une quantité telle que la concentration en dérivé(s) du catéchol est comprise entre 10 et
15 300 ppm, de préférence entre 50 et 120 ppm

Les compositions de l'invention sont particulièrement appropriées dans le cas où le monomère à insaturation éthylénique est choisi parmi les monomères vinyliques, le cyclopentadiène et le dicyclopentadiène.

Selon l'invention, l'expression "monomères vinyliques" englobe tous les
20 composés présentant au moins un groupe vinyle. Parmi ceux-ci, on peut citer le styrène et ses dérivés de type α -méthylstyrène, du vinyltoluène et du divinylbenzène ; l'acide acrylique et ses esters tels que l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de butyle ; les esters de l'acide méthacrylique tels que le méthacrylate de méthyle ; la méthylvinylcétone ; l'acrylonitrile ; l'isoprène ;
25 le 2,3-diméthylbuta-1,3-diène ; le chloroprène ; le bromoprène ; le 1-chlorobutadiène ; le chlorure de vinyle et le 1,3-pentadiène.

Le procédé de l'invention est particulièrement efficace lorsque le monomère à insaturation éthylénique est le 1,3-butadiène ou l'isoprène.

Il est également utilisable lors de l'isolement et la purification de mélanges
30 d'hydrocarbures en C₄ issus du vapocraquage de coupes pétrolières et plus particulièrement lorsque celles-ci contiennent au moins 43 % de 1,3-butadiène.

La composition de l'invention est avantageusement utilisée comme inhibiteur d'urgence pendant la synthèse de polymères à partir de monomères à insaturation éthylénique, de préférence du styrène et de ses dérivés.

35 Les exemples suivants sont donnés à titre d'illustration et concernent des modes de réalisation préférés de l'invention.

Dans les exemples, les pourcentages exprimés sont des pourcentages pondéraux.

Exemples 1 à 8 :

Dans ces exemples, les compositions à base de 4-tert-butylcatéchol et d'anisole sont préparées par mélange à température ambiante des deux constituants dans les proportions indiquées dans le tableau I suivant.

Lesdites compositions sont étudiées par analyse calorimétrique différentielle à l'aide de l'appareil Mettler® DSC 30, entre -150°C et 100°C de façon à mettre en évidence les transitions solide/liquide.

Les compositions comprenant 20 %, 40 % et 60 % de 4-tert-butylcatéchol sont étudiés par DSC.

Les résultats montrent que pour 20 %, 40 % et 60 % de 4-tert-butylcatéchol, on ne voit pas de transition solide/liquide et que la température de transition vitreuse est inférieure à -80°C.

Tous les mélanges sont stockés à différentes températures soit à température ambiante, soit au réfrigérateur, soit au congélateur.

Les résultats observés au stockage sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau I

ref. exemple	4-tert-butylcatéchol (%)	anisole (%)	20°C	5°C	-10°C	-18°C
1	85	15	biphasique	-	-	-
2	70	30	biphasique	-	-	-
3	60	40	liquide	liquide	cristallisé	-
4	50	50	liquide	liquide	liquide	cristallisé
5	40	60	liquide	liquide	liquide	cristallisé
6	30	70	liquide	liquide	liquide	liquide
7	20	80	liquide	liquide	liquide	liquide
8	10	90	liquide	liquide	liquide	liquide

20

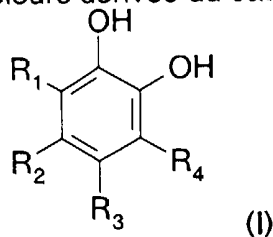
Les résultats montrent que de nombreuses compositions restent liquides dans une large gamme de températures. Ainsi, il peut être envisagé de les utiliser directement dans les unités industrielles, telles quelles sans réchauffage préalable.

REVENDEICATIONS

1 - Composition liquide dans la plage allant de la température ambiante jusqu'à une température de -20°C, comprenant au moins :

- 5 - un ou plusieurs dérivés du catéchol,
- et un éther aromatique.

2 - Composition selon la revendication 1 caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins un ou plusieurs dérivés du catéchol de formule (I) :



10

- dans ladite formule :

- . R₁, R₂, R₃, et R₄, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ou un groupe alkoxy,
- . au moins un substituant parmi R₁, R₂, R₃, et R₄ représente un atome d'hydrogène,
- . au plus trois substituants parmi R₁, R₂, R₃, et R₄ représentent un atome d'hydrogène.

15

3 - Composition selon la revendication 2 caractérisée par le fait que le dérivé du catéchol répondant à la formule (I) dans laquelle R₁, R₂, R₃, et R₄, identiques ou différents, sont choisis parmi un atome d'hydrogène, un groupe alkyle C₁-C₁₂, de préférence, C₁-C₄ et un groupe alkoxy en C₁-C₁₂, de préférence en C₁-C₄.

20

4 - Composition selon l'une des revendications 2 et 3 caractérisée par le fait le dérivé du catéchol répond à la formule (I) dans laquelle au moins trois substituants parmi R₁, R₂, R₃, et R₄ représentent un atome d'hydrogène.

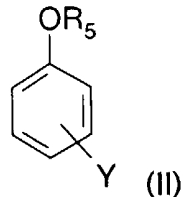
25

5 - Composition selon l'une des revendications 2 à 4 caractérisée par le fait qu'elle comprend un ou plusieurs dérivés du catéchol choisis parmi le 3-méthylcatéchol, le 4-méthylcatéchol, le 3-isopropylcatéchol, le 3-butyl-5-méthylcatéchol, le 4-tert-butylcatéchol, le 3,5-di-tert-butylcatéchol, le 4,6-di-tert-butylcatéchol, le 3-octyl-5-méthylcatéchol, le 4-isopropoxycatéchol, le 3,6-diisopropylcatéchol.

30

6 - Composition selon la revendication 5 caractérisée par le fait qu'elle comprend le 4-tert-butylcatéchol.

5 7 - Composition selon l'une des revendications 2 à 6 caractérisée par le fait qu'elle comprend un éther aromatique de formule générale (II) :



dans ladite formule (II), les différents symboles représentent :

- 10 - R_5 représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 4 atomes de carbone ;
 - Y représente un atome chlore ou de fluor.

15 8 - Composition selon la revendication 7 caractérisée par le fait que l'éther aromatique répond à la formule générale (II) dans laquelle le groupe R_5 représente un groupe méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle, sec-butyle, tert-butyle.

20 9 - Composition selon l'une des revendication 7 et 8 caractérisée par le fait qu'elle comprend un éther aromatique choisi parmi :

- 25 - l'anisole,
 - le phénétole,
 - le 2-chloroanisole,
 - le 3-chloroanisole,
 - le 4-chloroanisole,
 - le 2-fluoroanisole,
 - le 4-fluoroanisole,

30 10 - Composition selon l'une des revendication 7 à 9 caractérisée par le fait qu'elle comprend de l'anisole.

11 - Composition selon l'une des revendications 1 à 10 caractérisée par le fait qu'elle comprend :

- 35 - de 30 à 60 % en poids de dérivé(s) du catéchol,
 - de 40 à 70 % en poids d'un éther aromatique.

12 - Composition selon la revendication 11 caractérisée par le fait qu'elle comprend :

- 5 - de 30 à 50 % en poids de dérivé(s) du catéchol,
 - de 50 à 70 % en poids d'un éther aromatique.

13 - Composition selon l'une des revendications 1 à 12 caractérisée par le fait qu'elle est utilisée en tant qu'inhibiteur de la polymérisation de monomères à insaturation éthylénique.

10

14 - Procédé de préparation d'une composition décrite dans l'une des revendications 1 à 13 caractérisé par le fait qu'il consiste à préparer un mélange homogène d'au moins un ou plusieurs dérivés du catéchol et d'un éther aromatique.

15

15 - Procédé destiné à empêcher la polymérisation radicalaire d'un monomère à insaturation éthylénique, lors de la synthèse dudit monomère comprenant l'addition au milieu réactionnel d'une composition selon l'une des revendications 1 à 12, à une étape quelconque dudit procédé de synthèse.

20

16 - Procédé selon la revendication 15 caractérisé par le fait que la quantité de composition additionnée est telle que la concentration en dérivé(s) du catéchol est comprise entre 10 et 300 ppm, de préférence entre 50 et 120 ppm par rapport au poids total dudit monomère.

25

17 - Procédé selon l'une des revendications 15 et 16 caractérisé par le fait que le monomère à insaturation éthylénique est choisi parmi les monomères vinyliques tels que le styrène et ses dérivés, de préférence, l' α -méthylstyrène, le vinyltoluène et le divinylbenzène ; l'acide acrylique et ses esters de préférence, l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de butyle ; les esters de l'acide méthacrylique de préférence, le méthacrylate de méthyle ; la méthylvinylcétone ; l'acrylonitrile ; l'isoprène ; le 2,3-diméthylbuta-1,3-diène ; le chloroprène ; le bromoprène ; le 1-chlorobutadiène ; le chlorure de vinyle et le 1,3-pentadiène ; le cyclopentadiène et le dicyclopentadiène.

30

18 - Procédé selon la revendication 17 caractérisé par le fait que ledit monomère à insaturation éthylénique est le 1,3-butadiène et l'isoprène.

35

19 - Procédé destiné à prévenir une polymérisation prématurée lors de l'isolement et de la purification de mélanges d'hydrocarbures en C₄, issus du vapocraquage de coupes pétrolières contenant un ou plusieurs monomères à insaturation éthylénique tels que le 1,3-butadiène et l'isoprène comprenant
5 l'addition d'une composition selon l'une des revendications 1 à 12.

20 - Utilisation de la composition liquide décrite dans l'une des revendications 1 à 12 comme inhibiteur d'urgence pendant la synthèse de polymères à partir de monomères à insaturation éthylénique, de préférence du styrène et de ses
10 dérivés.

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

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

N° d'enregistrement
national

FA 547582
FR 9711890

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9416 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A18, AN 94-128841 XP002067278 & JP 06 073 105 A (DAINIPPON INK & CHEM) , 15 mars 1994 * abrégé *	1-20
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8738 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A41, AN 87-268362 XP002067279 & JP 62 187 711 A (KOHJIN) , 17 août 1987 * abrégé *	1-20
D,A	US 2 478 710 A (R. F. ROBEY) 9 août 1949 * le document en entier *	1-20
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C09K C07B C07C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
8 juin 1998		Wright, M
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intermédiaire 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		

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C13)