



(51) Classification internationale des brevets :

C22C 38/48 (2006.01) C22C 38/50 (2006.01)
C22C 38/34 (2006.01) C22C 38/00 (2006.01)
C22C 38/02 (2006.01) C22C 30/00 (2006.01)
C22C 38/44 (2006.01) C22C 19/05 (2006.01)
C22C 38/46 (2006.01) C01B 3/34 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2014/053450

(22) Date de dépôt international :

19 décembre 2014 (19.12.2014)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1363384 23 décembre 2013 (23.12.2013) FR

(71) Déposant : L'AIR LIQUIDE, SOCIÉTÉ ANONYME
POUR L'ÉTUDE ET L'EXPLOITATION DES PRO-
CEDES GEORGES CLAUDE [FR/FR]; 75, Quai d'Or-
say, F-75007 Paris (FR).

(72) Inventeurs : DEL-GALLO, Pascal; 5, rue de la Chapelle
St Laurent, F-91410 Dourdan (FR). FURTADO, Jader;
18, Sente des Cardinettes, F-78570 Andresy (FR). GARY,

Daniel; 2 Allée d'Anjou, F-78180 Montigny Le Breton-
neux (FR).

(74) Mandataire : BEROUD, Amandine; L'air Liquide S.A.,
Direction de la Propriété Intellectuelle, 75, Quai d'Orsay,
F-75321 Paris Cedex 07 (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,
PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,
TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : ALLOY WITH STABLE MICROSTRUCTURE FOR REFORMING TUBES

(54) Titre : ALLIAGE AVEC MICROSTRUCTURE STABLE POUR TUBES DE REFORMAGE

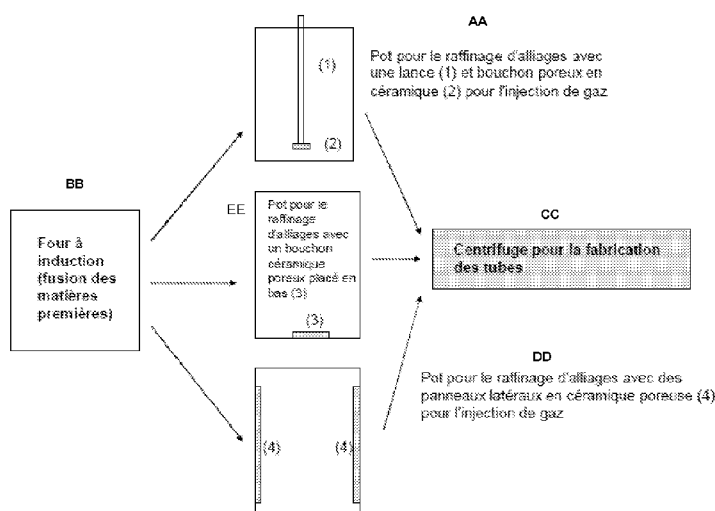


Figure 3

AA Pot for refining alloys with a lance (1) and porous ceramic plug (2) for the injection of gas
BB Induction furnace (melting of the raw materials)
CC Centrifuge for the manufacture of the tubes
DD Pot for refining alloys with porous ceramic side panels (4) for the injection of gas
EE Pot for refining alloys with a porous ceramic plug placed at the bottom (3)

(57) Abstract : Alloy of iron, of nickel and of chromium for reforming tube comprising from 20 to 35% by weight of Cr, from 20 to 45% by weight of Ni, and from 0.2 to 0.6% by weight of C, additionally comprising: - from 0.5 to 2% by weight of Nb, - from 0 to 3% by weight of W, - from 0 to 2% by weight of V, - from 0 to 1% by weight of Zr, - from 0 to 2% by weight of Mo, - from 0.5 to 2.5% by weight of Si, - from 0 to 1% by weight of Ti, nitrogen between 0 and 0.5%, - the balance to 100% by weight in iron.

(57) Abrégé : Alliage de fer, de nickel et de chrome pour tube de reformage comprenant de 20 à 35% en poids de Cr, de 20 à 45% en poids de Ni, et de 0.2 à 0.6% en poids de C, comprenant en outre : - de 0.5 à 2% en poids de Nb, - de 0 à 3% en poids de W, - de 0 à 2% en poids de V, - de 0 à 1% en poids de Zr, - de 0 à 2% en poids de Mo, - de 0.5 à 2.5% en poids de Si - de 0 à 1% en poids de Ti - de l'azote entre 0 et 0.5%, - le complément sur 100% en poids étant du fer.



SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :
— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)

ALLIAGE AVEC MICROSTRUCTURE STABLE POUR TUBES DE REFORMAGE

5 La présente invention concerne des alliages de fer, de nickel et de chrome ayant une microstructure stable, en particulier dans des conditions de température élevées (900-1050°C) et/ou de pression élevées (10-40 bars) et un procédé de fabrication de tubes de reformage comprenant un tel alliage.

Les alliages de ce type peuvent être utilisés pour la fabrication des tubes de reformage pour la
10 production de gaz de synthèse (un mélange de H₂ et de CO), mais également pour la fabrication de fours. Les tubes de reformage sont remplis de catalyseur au nickel supporté sur alumine. La réaction de décomposition du méthane est endothermique et a besoin d'une source de chaleur externe, qui est généralement installée à l'intérieur d'une chambre de combustion équipée de brûleurs. Ces conditions de fonctionnement imposent deux exigences
15 principales aux tubes de reformage, à savoir les tubes doivent être résistants à l'oxydation à haute température et le plus important à la déformation par fluage. Actuellement, les installations utilisent des tubes standards où la microstructure n'est pas contrôlée ou stabilisée malgré les conditions sévères de température et de pression.

Dans ces conditions sévères, l'alliage peut vieillir rapidement ce qui entraînera une rupture
20 prématurée et donc une perte de production du gaz de synthèse associée souvent à des amendes versées par le client pour la fourniture ininterrompue d'hydrogène et de monoxyde de carbone.

Autrement dit les alliages des tubes de reformage présentent une résistance au fluage limitée s'il est exposé à des températures supérieures à 900°C.

25 Partant de là, un problème qui se pose est de fournir un alliage présentant une meilleure microstructure permettant de mieux résister aux températures et pressions élevées.

Une solution de la présente invention est un alliage de fer, de nickel et de chrome pour tube de reformage comprenant de 20 à 35% en poids de Cr, de 20 à 45% en poids de Ni, et de 0.2 à 0.6% en poids de C, comprenant:

- 30 - de 0,5 à 2% en poids de Nb,
- de 0 à 3% en poids de W,
- de 0 à 2% en poids de V,
- de 0 à 1% en poids de Zr,
- de 0 à 2% en poids de Mo,
35 - de 0.5 à 2.5% en poids de Si

- de 0 à 1% en poids de Ti
- de l'azote entre 0 et 0.5%, préférentiellement entre 0,10 et 0,30% et plus préférentiellement entre 0,1 et 0,2%.
- le complément sur 100% en poids étant du fer.

5 L'alliage selon l'invention présentant de l'azote comme élément présentera une résistance à la température supérieure à 450°C, de préférence supérieure à 900°C, plus préférentiellement à 950°C.

L'azote comme atome interstitiel présente quelques caractéristiques communes à d'autres atomes interstitiels, comme le carbone. Cependant, un alliage avec de l'azote présente
10 plusieurs avantages par rapport à un alliage avec le carbone :

- l'azote est un durcisseur solide-solution plus efficace que le carbone et améliore également la taille des cellules eutectiques lors de la solidification de l'alliage;
- l'azote est un fort stabilisateur d'austénite réduisant ainsi la quantité de nickel requise pour la stabilisation de l'alliage ;

- 15 - l'azote réduit la tendance à la formation de ferrite et à la déformation induite par les martensites α' (alpha prime) et ϵ (epsilon) ;
- l'azote a une plus grande solubilité que le carbone, ce qui diminue la tendance à la précipitation à un niveau donné de résistance, et
 - l'azote apporte une meilleure résistance à la corrosion.

20 Cependant, l'azote doit être plus contrôlé car il peut diminuer la ténacité à basse température. Cependant, ce n'est pas un problème en ce qui concerne la production de gaz de synthèse.

Les types d'alliage comme ceux utilisés dans les unités de reformage sont généralement du type Fe-Cr-Ni mais avec une composition et une microstructure spécifique pour satisfaire aux exigences de température, corrosion et fluage spécifiques à ce processus. Il faut comprendre
25 que la solubilité de l'azote sera affectée par d'autres éléments chimiques utilisés dans la fabrication de l'alliage. Dans le cas du fer liquide à 1600°C, cette évaluation a été effectuée en normalisant l'effet de divers éléments chimiques à l'effet du Cr (Figure 1). Les éléments Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mn et Mo ont une influence positive sur la solubilité de l'azote dans le fer liquide, autrement dit ils améliorent la solubilité de l'azote dans le fer. Cependant, ils ont une
30 tendance à entraîner la formation de nitrure à l'état solide et doivent être contrôlés. Les éléments chimiques Ni, Cu, Al, Si, B et C ont une plus faible solubilité que l'azote dans le fer liquide.

La solubilité de l'azote dans les alliages Fe et plus particulièrement Fe-Cr-Ni est dépendante de la température, la pression et la composition chimique. A 1600°C et à la pression

atmosphérique, la solubilité de l'azote dans le fer liquide est de 0,045%, et pour des basses pressions il suit la loi de Sievert, étant proportionnelle à la racine carrée de l'azote. Toute fois pour les concentrations élevées de Cr dans les alliages Fe-Cr il y a une augmentation de la solubilité de l'azote avec l'augmentation de la concentration Cr.

- 5 Comme le montre la Figure 2 la relation entre les concentrations d'azote dans les alliages Fe-Cr et la concentration de Cr s'écarte fortement de la loi de Sievert, mais maintient encore l'effet positif du Cr dans l'augmentation de la limite de solubilité de l'azote dans ces alliages. Le même comportement est valable pour les alliages Fe-Cr-Ni. Une conséquence de la plus forte teneur en azote dans l'alliage est la formation de nitrures. La quantité et le contrôle des
- 10 nitrures et des carbo-nitrures est une caractéristique importante pour les alliages résistants à la chaleur et doit être contrôlée.

La présente invention a également pour objet un procédé de fabrication d'un tube pour reformeurs, dédié à la production du gaz de synthèse riche en hydrogène et du CO (monoxyde de carbone), comprenant un alliage selon l'invention, caractérisé en ce que l'on injecte avant

15 la coulée de l'alliage en ébullition un flux gazeux exempt d'oxygène et comprenant de l'azote, de préférence au moins 95% en poids d'azote, plus préférentiellement au moins 99% en poids d'azote ou uniquement de l'azote.

Selon le cas, le procédé selon l'invention présente une ou plusieurs des caractéristiques ci-dessous :

- 20 - que les conditions d'injection du flux gazeux sont choisies de manière à avoir une précipitation des carbures, des nitrures et/ou des carbo-nitrures dans la gamme de 10 à 500 nanomètres, de préférence dans la gamme de 20 à 150 nanomètres.
- le flux gazeux est injecté sous débit contrôlé capable de vaincre la hauteur hydrostatique du bain.
- 25 - le flux gazeux est injecté au moyen d'une lance céramique avec un bouchon poreux en céramique, placée dans le centre du pot de raffinage ; ou d'un bouchon poreux en céramique et placé dans le fond du pot de raffinage ou sur les parois latérales du pot de raffinage ; ou d'une combinaison de ces moyens.

De manière générale, l'azote est transféré dans la masse fondue par l'intermédiaire des

30 mécanismes suivants :

- la molécule diatomique de l'azote (N_2) est dissociée en atomique(N) par l'intermédiaire d'une réaction à l'interface gaz-masse fondue, ou
- l'introduction de métaux de nitrure ou composés de nitrure directement dans le laitier liquide ou le métal.

Dans le cas des alliages résistants à la chaleur du type Fe-Cr-Ni, à forte valeur ajoutée, avec une résistance mécanique accrue, utilisé comme tube de reformage, l'état de l'art nous indique que de l'azote peut être apporté par l'addition de précurseurs riches en azote, tels que Si_3Ni_4 (25 à 30% en poids de N), CrN (4-10% en poids de N) et FeCrN (8-10% en poids de N).

5 Toutefois, dans le cas de types d'alliages pour la production de tubes de reformage, les procédés mentionnés ci-dessus sont rarement utilisés à ce propos. Néanmoins, le but de la présente invention est d'appliquer de l'azote pour avoir une précipitation désirée de nitrures et carbo-nitrures dans la microstructure des tubes de reformage, qui sont stables à des températures élevées, c'est-à-dire supérieures à 900°C.

10 Jusqu'à présent il n'était pas connu de traiter la production de tubes en alliage de Fe-Cr-Ni pour le reformage du méthane assistée par de l'azote pour obtenir un contrôle spécifique et optimisé de la microstructure de l'alliage.

Dans le cadre de l'invention l'utilisation de l'azote pour obtenir un moyen de maîtriser la précipitation de nitrures et de carbo-nitrures dans la microstructure de l'alliage Fe-Ni-Cr avant

15 la coulée du tube de reformage par exemple par centrifugation ou un procédé de fabrication de tubes statique.

L'injection du flux gazeux est effectuée au moyen (Figure 3) :

- d'une lance céramique 1 avec un bouchon poreux en céramique 2, placée dans le centre du pot de raffinage; ou

20 - d'un bouchon poreux en céramique et placé dans le fond du pot de raffinage 3 ou sur les parois latérales 4 du pot de raffinage;

- ou d'une combinaison de ces moyens.

La quantité d'azote à injecter dans l'alliage en fusion est fonction de la composition chimique de l'alliage initial spécifié pour le tube de reformage. L'azote maintenu en excès dans la

25 microstructure finale permettra d'améliorer la résistance au fluage.

Les paramètres à contrôler au cours de l'opération d'injection sont les suivants : le type d'atmosphère autour du métal en fusion dans la chambre de raffinage, le débit d'azote, la température de l'alliage liquide en fusion, la composition chimique et la durée d'injection du flux gazeux. Le contrôle de ces paramètres permettra d'homogénéiser la température et la

30 composition chimique du bain de fusion avec un impact sur la microstructure du produit coulé.

Les tubes de reformage comprenant un alliage selon l'invention peuvent être utilisés pour la production de gaz de synthèse, ou pour la fabrication de fours de traitement thermique.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'un tube pour reformeurs comprenant un alliage de fer, de nickel et
5 de chrome pour tube de reformage comprenant de 20 à 35% en poids de Cr, de 20 à 45% en
pois de Ni, et de 0.2 à 0.6% en poids de C, comprenant:
- de 0,5 à 2% en poids de Nb,
 - de 0 à 3% en poids de W,
 - de 0 à 2% en poids de V,
 - 10 - de 0 à 1% en poids de Zr,
 - de 0 à 2% en poids de Mo,
 - de 0.5 à 2.5% en poids de Si
 - de 0 à 1% en poids de Ti
 - de l'azote entre 0 et 0.5%,
 - 15 - le complément sur 100% en poids étant du fer,
- caractérisé en ce que :
- l'on injecte avant la coulée de l'alliage en ébullition un flux gazeux exempt d'oxygène et
comprenant de l'azote, et
 - les conditions d'injection du flux gazeux sont choisies de manière à avoir une précipitation
20 des carbures, des nitrures et/ou des carbo-nitrures dans la gamme de 10 à 500 nanomètres.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'alliage produit comprend au moins
0,10 et 0,30% et préférentiellement 0,1 et 0,2% en poids d'azote.
- 25 3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'alliage produit est
résistant à une température supérieure à 900°C.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les conditions
d'injection du flux gazeux sont choisies de manière à avoir une précipitation des carbures, des
30 nitrures, et/ou des carbo-nitrures, dans la gamme de 20 à 150 nanomètres.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le flux gazeux est injecté
sous débit et pression contrôlés, pour vaincre la hauteur hydrostatique du bain en fusion.

6. Procédé de fabrication selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le flux gazeux est injecté au moyen :

- d'une lance céramique (1) avec un bouchon poreux en céramique (2), placée dans le centre du pot de raffinage ; ou

5 - d'un bouchon poreux en céramique et placé dans le fond du pot de raffinage (3) ou sur les parois latérales (4) du pot de raffinage ; ou

- d'une combinaison de ces moyens.

1/2

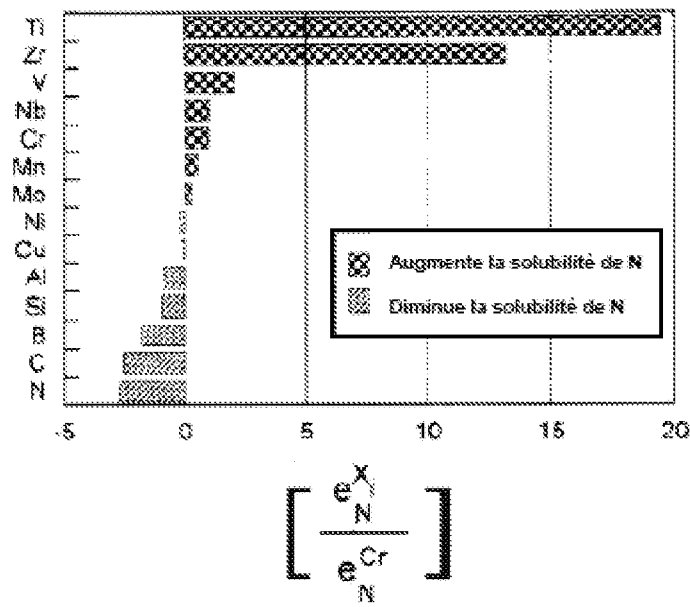


Figure 1

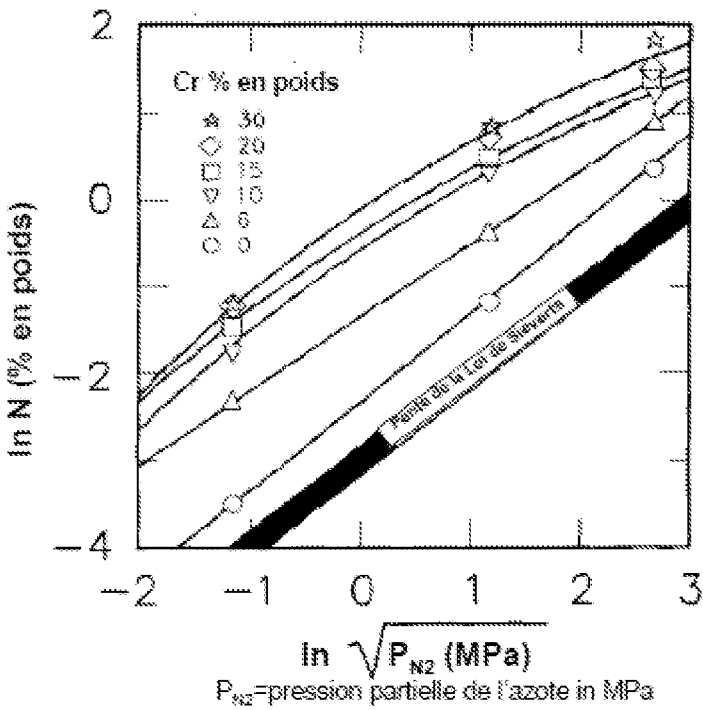


Figure 2

2/2

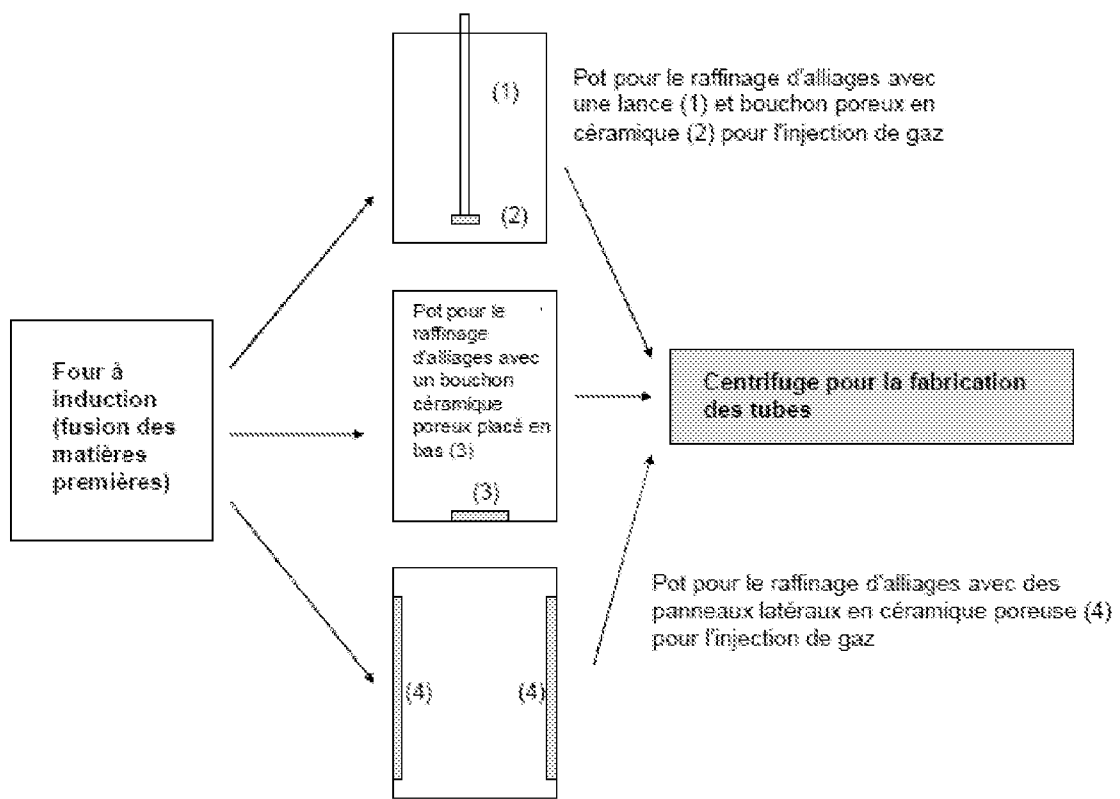


Figure 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2014/053450

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV.	C22C38/48 C22C38/50	C22C38/34 C22C38/00
	C22C38/02 C22C30/00	C22C38/44 C22C19/05
		C22C38/46 C01B3/34
ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C22C C01B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 939 808 A1 (AIR LIQUIDE [FR]) 18 June 2010 (2010-06-18) claims 1-23 examples 1-2 page 1 - page 9	1-6
X	US 4 444 589 A (SUGITANI JUNICHI [JP] ET AL) 24 April 1984 (1984-04-24) column 1 - column 6; claims 1-4	1-6
X	EP 0 391 381 A1 (KUBOTA KK [JP]) 10 October 1990 (1990-10-10) claims 1-5 table 1 page 2 - page 5	1-6
	- / - -	
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 31 March 2015		Date of mailing of the international search report 08/04/2015
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Vlassi, Eleni

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2014/053450

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 947 207 A1 (KUBOTA KK [JP]) 23 July 2008 (2008-07-23) claims 1-6 page 2 - page 5; table 1 paragraph [0051] - paragraph [0064] figures 1-7	1-6
X	----- JP H04 6242 A (KUBOTA KK) 10 January 1992 (1992-01-10) the whole document	1-6
X	----- JP S57 134547 A (KOBE STEEL LTD) 19 August 1982 (1982-08-19) the whole document	1-6
X	----- JP H05 230601 A (KUBOTA KK) 7 September 1993 (1993-09-07) the whole document	1-6
X	----- JP S55 2712 A (KUBOTA LTD) 10 January 1980 (1980-01-10) the whole document	1-6
X	----- JP S59 53660 A (KUBOTA LTD) 28 March 1984 (1984-03-28) the whole document	1-6
X	----- JP S56 158848 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD) 7 December 1981 (1981-12-07) the whole document	1-6
X	----- JP S58 64360 A (KUBOTA LTD) 16 April 1983 (1983-04-16) the whole document	1-6
X	----- JP S57 116759 A (KUBOTA LTD) 20 July 1982 (1982-07-20) the whole document -----	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2014/053450

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2939808	A1	18-06-2010	NONE
US 4444589	A	24-04-1984	CA 1190771 A1 23-07-1985 DE 3215677 A1 18-11-1982 FR 2504555 A1 29-10-1982 GB 2100284 A 22-12-1982 US 4444589 A 24-04-1984
EP 0391381	A1	10-10-1990	CA 2013995 A1 05-10-1990 DE 69010369 D1 11-08-1994 DE 69010369 T2 23-02-1995 EP 0391381 A1 10-10-1990 JP H072981 B2 18-01-1995 JP H02267240 A 01-11-1990 US 5019331 A 28-05-1991
EP 1947207	A1	23-07-2008	CA 2627595 A1 10-05-2007 CN 101300371 A 05-11-2008 EP 1947207 A1 23-07-2008 ES 2358177 T3 06-05-2011 HK 1125137 A1 23-09-2011 JP 5213450 B2 19-06-2013 KR 20080070726 A 30-07-2008 MY 145307 A 13-01-2012 UA 86722 C2 12-05-2009 US 2009098319 A1 16-04-2009 WO 2007052782 A1 10-05-2007
JP H046242	A	10-01-1992	NONE
JP S57134547	A	19-08-1982	JP S6034628 B2 09-08-1985 JP S57134547 A 19-08-1982
JP H05230601	A	07-09-1993	NONE
JP S552712	A	10-01-1980	JP S552712 A 10-01-1980 JP S577220 B2 09-02-1982
JP S5953660	A	28-03-1984	JP S5953660 A 28-03-1984 JP S6210295 B2 05-03-1987
JP S56158848	A	07-12-1981	NONE
JP S5864360	A	16-04-1983	JP H0135064 B2 24-07-1989 JP S5864360 A 16-04-1983
JP S57116759	A	20-07-1982	JP S5935425 B2 28-08-1984 JP S57116759 A 20-07-1982

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2014/053450

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C22C38/48 C22C38/34 C22C38/02 C22C38/44 C22C38/46 C22C38/50 C22C38/00 C22C30/00 C22C19/05 C01B3/34 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C22C C01B		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 939 808 A1 (AIR LIQUIDE [FR]) 18 juin 2010 (2010-06-18) revendications 1-23 exemples 1-2 page 1 - page 9 -----	1-6
X	US 4 444 589 A (SUGITANI JUNICHI [JP] ET AL) 24 avril 1984 (1984-04-24) colonne 1 - colonne 6; revendications 1-4 -----	1-6
X	EP 0 391 381 A1 (KUBOTA KK [JP]) 10 octobre 1990 (1990-10-10) revendications 1-5 tableau 1 page 2 - page 5 -----	1-6
-/-		
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 31 mars 2015		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 08/04/2015
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Vlassi, Eleni

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 1 947 207 A1 (KUBOTA KK [JP]) 23 juillet 2008 (2008-07-23) revendications 1-6 page 2 - page 5; tableau 1 alinéa [0051] - alinéa [0064] figures 1-7 -----	1-6
X	JP H04 6242 A (KUBOTA KK) 10 janvier 1992 (1992-01-10) le document en entier -----	1-6
X	JP S57 134547 A (KOBE STEEL LTD) 19 août 1982 (1982-08-19) le document en entier -----	1-6
X	JP H05 230601 A (KUBOTA KK) 7 septembre 1993 (1993-09-07) le document en entier -----	1-6
X	JP S55 2712 A (KUBOTA LTD) 10 janvier 1980 (1980-01-10) le document en entier -----	1-6
X	JP S59 53660 A (KUBOTA LTD) 28 mars 1984 (1984-03-28) le document en entier -----	1-6
X	JP S56 158848 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD) 7 décembre 1981 (1981-12-07) le document en entier -----	1-6
X	JP S58 64360 A (KUBOTA LTD) 16 avril 1983 (1983-04-16) le document en entier -----	1-6
X	JP S57 116759 A (KUBOTA LTD) 20 juillet 1982 (1982-07-20) le document en entier -----	1-6

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2014/053450

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2939808	A1	18-06-2010	AUCUN	
US 4444589	A	24-04-1984	CA 1190771 A1 DE 3215677 A1 FR 2504555 A1 GB 2100284 A US 4444589 A	23-07-1985 18-11-1982 29-10-1982 22-12-1982 24-04-1984
EP 0391381	A1	10-10-1990	CA 2013995 A1 DE 69010369 D1 DE 69010369 T2 EP 0391381 A1 JP H072981 B2 JP H02267240 A US 5019331 A	05-10-1990 11-08-1994 23-02-1995 10-10-1990 18-01-1995 01-11-1990 28-05-1991
EP 1947207	A1	23-07-2008	CA 2627595 A1 CN 101300371 A EP 1947207 A1 ES 2358177 T3 HK 1125137 A1 JP 5213450 B2 KR 20080070726 A MY 145307 A UA 86722 C2 US 2009098319 A1 WO 2007052782 A1	10-05-2007 05-11-2008 23-07-2008 06-05-2011 23-09-2011 19-06-2013 30-07-2008 13-01-2012 12-05-2009 16-04-2009 10-05-2007
JP H046242	A	10-01-1992	AUCUN	
JP S57134547	A	19-08-1982	JP S6034628 B2 JP S57134547 A	09-08-1985 19-08-1982
JP H05230601	A	07-09-1993	AUCUN	
JP S552712	A	10-01-1980	JP S552712 A JP S577220 B2	10-01-1980 09-02-1982
JP S5953660	A	28-03-1984	JP S5953660 A JP S6210295 B2	28-03-1984 05-03-1987
JP S56158848	A	07-12-1981	AUCUN	
JP S5864360	A	16-04-1983	JP H0135064 B2 JP S5864360 A	24-07-1989 16-04-1983
JP S57116759	A	20-07-1982	JP S5935425 B2 JP S57116759 A	28-08-1984 20-07-1982