

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication :

2 940 283

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

②① N° d'enregistrement national :

08 58782

⑤① Int Cl⁸ : **C 07 C 263/10** (2006.01), C 07 C 265/14

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 18.12.08.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 25.06.10 Bulletin 10/25.

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

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : *PERSTORP TOLONATES FRANCE
Société par actions simplifiée* — FR.

⑦② Inventeur(s) : PERRET NICOLAS et REVELANT
DENIS.

⑦③ Titulaire(s) : PERSTORP TOLONATES FRANCE
Société par actions simplifiée.

⑦④ Mandataire(s) : CABINET LAVOIX.

⑤④ UTILISATION D'UN REACTEUR DE TYPE PISTON POUR LA MISE EN OEUVRE D'UN PROCEDE DE
PHOSGENATION.

⑤⑦ L'invention concerne un procédé de préparation en
continu d'un (poly)isocyanate, comprenant une étape de
réaction de phosgénation d'une amine dans un réacteur de
type piston avec recycle interne.

FR 2 940 283 - A1



**Utilisation d'un réacteur de type piston
pour la mise en œuvre d'un procédé de phosgénation**

La présente invention concerne l'utilisation d'un réacteur de type piston
5 pour la mise en œuvre d'un procédé de phosgénation.

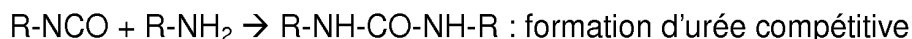
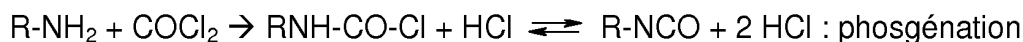
L'utilisation de réacteur de type piston ou tubulaire pour réaliser des
procédés de phosgénation sont décrits, par exemple dans le brevet FR 1 578 808.

Le procédé de phosgénation est parfois réalisé en plusieurs étapes. Ainsi,
la demande US2006/0025556 décrit un procédé de phosgénation en deux étapes,
10 la première étant de préférence réalisée sous haute température et haute pression
dans un réacteur de type piston adiabatique. La demande DE 102 60 094 décrit
un procédé de phosgénation sous haute température et haute pression avec
détente successive du milieu réactionnel dans un réacteur et de colonnes
réactives. Le brevet US 7 112 694 rapporte un procédé de phosgénation sous
15 haute température et haute pression dans une cascade de réacteurs de type
piston. Le brevet FR 1 469 105 décrit un procédé de phosgénation en deux
étapes, la première étant réalisée sous pression dans un réacteur de type piston
avec recycle externe, la seconde après détente du milieu réactionnel dans une
colonne réactive. La multiplication du nombre d'étapes et de réacteurs pour mettre
20 en œuvre la phosgénation rend le procédé de phosgénation et l'installation pour le
mettre en œuvre complexes. La sécurité des personnels est également plus
difficile à assurer au vu de la complexité des installations et de la multiplication du
nombre d'éléments des installations comportant du phosgène, qui est très toxique
par inhalation.

25 Les procédés de phosgénation de l'art antérieur présentent également
d'autres inconvénients : les volumes réactionnels sont généralement importants,
des produits indésirables se forment lors de la réaction, qui d'une part empêchent
l'écoulement des fluides par formation de résidus dans les réacteurs et les tuyaux,
et d'autre part conduisent à une baisse de rendement de la réaction de
30 phosgénation.

Les ouvrages *Turbulent mixing and chemical reactions* (Jerzy Baldyga &
John R. Bourne) et *Génie de la réaction chimique conception et fonctionnement
des réacteurs* (J. Villermaux) rapportent qu'un réacteur de type piston est

particulièrement adapté pour mettre en œuvre des réactions de type compétitif (à savoir lorsque qu'au moins deux réactions sont en compétition l'une par rapport à l'autre)/ consécutif (à savoir lorsque qu'au moins deux réactions se suivent). Or la réaction de phosgénation d'une amine correspond exactement à ce cas de figure puisque l'isocyanate formé peut à son tour réagir sur l'amine de départ de façon compétitive pour former un sous produit non valorisable de type urée :



Les ouvrages susmentionnés enseignent que le réacteur piston sans rétromélange est particulièrement adapté pour la mise en œuvre de la réaction de phosgénation. En effet, dans un réacteur de type piston sans rétromélange, les molécules réagissant entre elles se déplacent dans une direction unique. Ainsi, le produit formé, à savoir l'isocyanate, ne revient pas dans la zone de réaction dans laquelle se trouve l'amine. Par conséquent, la réaction de formation d'urée due à la réaction entre l'isocyanate et l'amine est défavorisée.

Un des objectifs de la présente invention est de fournir un procédé de phosgénation en continu qui permette de préparer en une seule étape un (poly)isocyanate avec un bon rendement, sans formation de produits secondaires et en simplifiant l'installation pour mettre en œuvre le procédé de manière à favoriser la sécurité.

L'invention concerne l'utilisation d'un réacteur de type piston avec recycle interne pour la mise en œuvre d'un procédé de phosgénation d'une amine.

Dans la terminologie du génie chimique, un écoulement est dit « piston » lorsque les molécules réagissant entre elles se déplacent dans une direction unique : on peut dans ce cas poser une équivalence entre l'avancement de la réaction et la distance parcourue par les molécules depuis leur injection.

Par « piston avec recycle », on entend que le flux principal de molécules réagissant entre-elles est organisé selon un écoulement de type piston et qu'une partie de ce flux principal est prélevé à l'aval pour être réinjecté à l'amont, proche de la zone d'injection initiale des molécules : l'écoulement global est toujours de type piston, les concentrations initiales en molécules sont pondérées par le flux aval.

Par « recycle interne », on entend que la réinjection du flux de sortie du réacteur dans le flux d'entrée est réalisée à l'intérieur du réacteur de type piston sans utilisation de moyens mécaniques externes. Cette recycle interne est obtenue par la géométrie même du réacteur. Le réacteur mis en œuvre dans l'invention est donc un système fermé, ce qui est un avantage en terme de sécurité.

Par « phosgénation », on désigne la réaction du phosgène (COCl_2) sur une amine pour obtenir un (poly)isocyanate en passant intermédiairement par un chlorure de carbamyle.

Par « amine », on désigne une molécule comprenant au moins une fonction amine primaire, secondaire ou tertiaire. L'amine peut être aliphatique, cyclique ou aromatique.

Les inventeurs ont mis en évidence que l'utilisation d'un réacteur de type piston avec recycle interne est particulièrement adaptée pour mettre en œuvre un procédé de phosgénation d'une amine. En effet, ce type de réacteur permet de minimiser le temps de réaction de la phosgénation et ainsi de minimiser la formation de produits secondaires indésirables, et d'augmenter le rendement de la réaction de phosgénation.

L'invention concerne également un procédé de préparation en continu d'un (poly)isocyanate, comprenant une étape de réaction de phosgénation d'une amine dans un réacteur de type piston avec recycle interne.

Par « préparation en continu », on entend que la préparation du (poly)isocyanate est réalisée avec injection permanente de réactifs dans le réacteur.

Par « (poly)isocyanate », on entend un isocyanate, c'est-à-dire une molécule comportant une fonction isocyanate, ou un polyisocyanate, c'est-à-dire une molécule comportant au moins deux fonctions isocyanate.

Dans un mode de réalisation, le procédé de préparation en continu d'un (poly)isocyanate selon l'invention comprend les étapes consistant à :

a) injecter une amine et du phosgène dans un réacteur de type piston avec recycle interne, et

b) effectuer la réaction de phosgénation de ladite amine dans ledit réacteur de type piston avec recycle interne.

De préférence, le phosgène est introduit en quantité surstœchiométrique (c'est-à-dire en excès) par rapport à l'amine.

Dans un mode de réalisation, dans le procédé de préparation en continu d'un (poly)isocyanate selon l'invention, la durée de la réaction de phosgénation de l'étape b) est inférieure à 200 ms, notamment inférieure à 100 ms, de préférence inférieure à 50 ms, de manière encore plus préférée inférieure à 15 ms.

Le réacteur de type piston avec recycle interne permet avantageusement de minimiser la durée de réaction de phosgénation, et ainsi de minimiser la formation de produits secondaires indésirables.

Par « durée de réaction de phosgénation », on désigne le temps nécessaire entre le moment où l'amine entre dans le réacteur (mise en contact avec le phosgène), et le moment où l'amine a été totalement transformée.

La réaction de phosgénation a principalement lieu dans une zone très proche de l'endroit du réacteur où les réactifs amine et phosgène se rencontrent. La zone de réaction est définie par le volume dans lequel se font le mélange des réactif et la transformation totale de l'amine. En sortie de la zone de réaction, le flux sortant est composé de phosgène en excès et de (poly)isocyanate et/ou de chlorure de carbamyle (forme hydrochlorée de l'isocyanate). La concentration en amine dans le flux sortant est quasiment nulle, car toute l'amine a été transformée lors de la réaction de phosgénation. Ce flux sortant est, pour une part, évacué à l'aval du réacteur, et pour une autre part, renvoyé par rétromélange vers la zone de réaction grâce à la recycle. L'arrivée de ce flux sortant vers la zone de réaction permet ainsi d'accroître localement au niveau de la zone de réaction le débit en phosgène. L'excès stœchiométrique en phosgène par rapport à l'amine est donc localement plus élevé dans la zone de réaction qu'ailleurs dans le réacteur piston. L'augmentation du ratio stœchiométrique en phosgène favorise la conversion de l'amine et donc la réaction de phosgénation.

La réaction de phosgénation étant exothermique, la température des flux sortant de la zone de réaction est plus élevée que la température des flux entrants dans cette zone (c'est-à-dire les flux d'amine et de phosgène qui sont injectés dans le réacteur). Le flux sortant de la zone de réaction renvoyé vers la zone de réaction par le rétromélange grâce à la recycle permet donc d'augmenter la température de la zone de réaction, ce qui favorise la cinétique de phosgénation.

L'arrivée de ce flux de recycle supplémentaire favorise le micro-mélange des réactifs dans la zone de réaction, et favorise ainsi la réaction de phosgénation.

De plus, la diminution de la quantité de produits secondaires indésirables peut être expliquée comme suit. La concentration en produits secondaires indésirables est proportionnelle au produit de la concentration en amine et de la concentration en (poly)isocyanate. Dans la mesure où l'excès stoechiométrique en phosgène est augmenté localement dans la zone de réaction par la partie du flux sortant qui revient vers la zone de réaction grâce à la recycle, la concentration en amine est donc localement plus faible, et la concentration en produits secondaires également.

Ainsi, le procédé selon l'invention permet d'obtenir des conversions totales en amine (c'est-à-dire que toute l'amine réagit) et des rendements en (poly)isocyanate après isolation et purification supérieurs à 90%, de préférence supérieurs à 95%.

Dans un mode de réalisation préféré, dans le procédé de préparation en continu d'un (poly)isocyanate selon l'invention, le réacteur de type piston avec recycle interne comporte une partie tubulaire précédée d'un divergent.

Par « partie tubulaire », on désigne le tube du réacteur piston.

Par « divergent », on désigne une variation croissante de diamètre du réacteur dans la zone d'entrée des réactifs. On peut ainsi avoir une partie tubulaire de diamètre d_1 suivi d'un cône et d'une deuxième partie tubulaire de diamètre d_2 avec $d_1 < d_2$ ou directement une partie conique au sommet de laquelle on introduit les réactifs suivie d'une partie tubulaire de grand diamètre.

Le divergent crée ainsi la recycle, et donc les avantages mis en évidence ci-dessus de la recycle.

Dans un mode de réalisation préféré, dans l'étape a) du procédé de préparation en continu d'un (poly)isocyanate selon l'invention, l'amine et le phosgène sont injectés par un système à jets d'impact.

Par « système à jets d'impact », on désigne un système qui permet d'introduire l'amine et le phosgène sous forme de jets liquides et/ou gazeux et/ou super-critiques convergents dans le réacteur.

De manière préférée, dans l'étape a) du procédé de préparation en continu d'un (poly)isocyanate selon l'invention, le système à jets d'impact est caractérisé par un angle entre le (les) jet(s) de l'amine et le (les) jet(s) du phosgène compris de 5 à 85°, notamment de 15 à 70°, de préférence de 20 à 50°.

5 De tels angles sont en effet particulièrement adaptés pour minimiser le temps de réaction de phosgénation.

Selon un mode de réalisation préférentiel, le système à jets d'impact susmentionné est caractérisé par :

- une vitesse de jet d'impact d'amine compris de 20 à 80 m/s, notamment de 25 à 70 m/s, de préférence de 30 à 60 m/s, et
- une vitesse du jet d'impact du phosgène de 10 à 100 m/s, notamment de 20 à 90 m/s, de préférence de 30 à 80 m/s.

De telles vitesses sont en effet particulièrement adaptées pour minimiser le temps de réaction de phosgénation.

15 De préférence, le système à jets d'impact est caractérisé en ce qu'il comprend des orifices d'injection choisis parmi des trous circulaires ou à variation de courbure de type elliptiques ou en forme d'étoile de manière à augmenter le ratio périmètre mouillé / diamètre hydraulique.

20 Par « orifice d'injection », on désigne l'ouverture du réacteur qui permet d'y injecter l'amine ou le phosgène.

Plus la surface externe des jets de réactifs est importante, mieux se fait l'échange entre les réactifs, et plus le temps de réaction de phosgénation est minimisé. Les trous elliptiques, ou en forme d'étoile sont donc mieux adaptés que les trous circulaires, pour lesquels la surface d'échange est la plus faible.

25 Dans un mode de réalisation du procédé selon l'invention, la recycle interne est obtenue par injection des réactifs à travers le divergent et le rapport entre le diamètre du réacteur et du diamètre des jets est compris de 3 à 100, notamment de 10 à 80, de préférence de 20 à 60.

30 Par « diamètre du réacteur », on désigne le diamètre interne du tube du réacteur piston.

Par diamètre des jets, on désigne le diamètre moyen du jet de réactif (d'amine ou de phosgène). Si l'orifice d'injection est un trou circulaire, ce diamètre

correspond au diamètre du trou circulaire. Pour les autres types d'orifice d'injection, le diamètre de jet correspond au diamètre moyen de l'orifice d'injection.

Dans un mode de réalisation du procédé selon l'invention, le divergent a une forme conique d'angle de 7 à 90°, notamment de 15 à 80°, de préférence de 25 à 75° et les orifices d'injection sont au sommet du divergent.

Dans un mode de réalisation du procédé selon l'invention, le rapport entre la quantité molaire de phosgène et la quantité molaire d'amine est supérieur à 2, de préférence supérieur à 4.

Ces rapports molaires sont en effet particulièrement adaptés pour convertir la totalité de l'amine en poly(isocyanate).

Dans un mode de réalisation du procédé selon l'invention, l'amine et/ou le phosgène est pur ou est en solution dans un solvant tel que le monochlorobenzène, l'orthodichlorobenzène, ou tout solvant étant d'une part capable de solubiliser l'amine et le phosgène et d'autre part non réactif avec l'amine et le phosgène (solvant inerte). Le phosgène, lorsqu'il est utilisé pur, peut être sous forme liquide ou supercritique.

Dans un mode de réalisation du procédé selon l'invention, la température dans le réacteur de type piston est de 100 à 300°C, notamment de 120 à 250°C, de préférence de 135 à 230°.

Dans un mode de réalisation du procédé selon l'invention, la pression dans le réacteur de type piston avec recycle interne est de 5 à 100 bar, notamment de 10 à 80 bar, de préférence de 20 à 70 bar.

Dans un mode de réalisation du procédé selon l'invention, l'isocyanate est choisi parmi le tétra-, penta-, hexa- ou octa-méthylène diisocyanate, le toluène diisocyanate, l'isophorone diisocyanate, le norbornane diisocyanate, le lysine diisocyanate, le lysine triisocyanate et le 1,5-naphtylène diisocyanate.

Dans un mode de réalisation du procédé selon l'invention, l'amine est choisie parmi la 1,4-butylène diamine, la 1,5-pentylène diamine, la 1,6-hexaméthylène diamine, la 1,8-octaméthylène diamine, la toluène diamine, l'isophorone diamine, la norbornanediamine, la lysine diamine, la lysine triamine et la 1,5-naphtylène diamine.

L'invention sera comprise plus en détail au moyen des figures et des exemples suivants.

Figure 1 : Schéma général de l'installation.

Figure 2 : Schéma du réacteur de type piston avec recycle et divergent.

EXEMPLE

5

Exemple 1 :

Dans un réacteur calorifugé de type piston avec recycle (cf figure 2) défini par une longueur $\lambda = 2$ m, un diamètre $\phi = 7,5$ cm et un angle de divergent $\alpha = 25^\circ$, on co-introduit au moyen d'un système d'injection à jets d'impact 150 kg/h d'une solution d'hexaméthylène diamine diluée à 15% massique dans du monochlorobenzène et 250 kg/h d'une solution de phosgène dilué à 75% massique dans du monochlorobenzène. Les solutions de réactifs sont véhiculées au moyen de pompes haute pression ; la température de la solution d'hexaméthylène diamine est de 145°C et celle de la solution phosgène est de 180°C. Le système d'injection permet de contacter les jets de réactifs avec un angle β de 25° avec des vitesses de jets respectivement de 40 m/s pour la solution d'amine et de 60 m/s pour la solution de phosgène. La pression dans le réacteur est régulée à 40 bar au moyen d'une vanne de détente (PCV) et la température moyenne résultante est de 185°C. Après détente de ce milieu réactionnel, élimination de l'HCl formé et du phosgène excédentaire puis purification de l'hexaméthylène diisocyanate on obtient un rendement de transformation de 97% massique.

Exemple 2 :

Dans un réacteur calorifugé de type piston avec recycle (cf figure 2) défini par une longueur $\lambda = 3$ m, un diamètre $\phi = 5$ cm et un angle de divergent $\alpha = 20^\circ$, on co-introduit au moyen d'un système d'injection à jets d'impact 300 kg/h d'une solution de toluène diamine diluée à 18% massique dans l'ortho-dichlorobenzène et 500 kg/h d'une solution de phosgène dilué à 75% massique dans l'ortho-dichlorobenzène. Les solutions de réactifs sont véhiculées au moyen de pompes haute pression ; la température de la solution d'hexaméthylène diamine est de 125°C et celle de la solution phosgène est de 100°C. Le système d'injection permet de contacter les jets de réactifs avec un angle β de 35° avec des vitesses de jets respectivement de 30 m/s pour la solution d'amine et de 40 m/s pour la solution de phosgène. La pression dans le réacteur est régulée à 35 bar au moyen

10

15

20

25

30

d'une vanne de détente (PCV) et la température moyenne résultante est de 145°C. Après détente de ce milieu réactionnel, élimination de l'HCl formé et du phosgène excédentaire puis purification du Toluène diisocyanate on obtient un rendement de transformation de 98% massique.

REVENDICATIONS

1. Utilisation d'un réacteur de type piston avec recycle interne pour la mise
5 en œuvre d'un procédé de phosgénation d'une amine.

2. Procédé de préparation en continu d'un (poly)isocyanate, comprenant une étape de réaction de phosgénation d'une amine dans un réacteur de type piston avec recycle interne.

3. Procédé de préparation en continu d'un (poly)isocyanate selon la
10 revendication 2, comprenant les étapes consistant à :

a) injecter une amine et du phosgène dans un réacteur de type piston avec recycle interne, et

b) effectuer la réaction de phosgénation de ladite amine dans ledit réacteur de type piston avec recycle interne.

4. Procédé de préparation en continu d'un (poly)isocyanate selon l'une
15 quelconque des revendications 2 et 3, dans lequel la durée de réaction de phosgénation de l'étape b) est inférieure à 200 ms, de préférence inférieure à 15 ms.

5. Procédé de préparation en continu d'un (poly)isocyanate selon l'une
20 quelconque des revendications 2 à 4, dans lequel le réacteur de type piston avec recycle interne comporte une partie tubulaire précédée d'un divergent.

6. Procédé de préparation en continu d'un (poly)isocyanate selon l'une quelconque des revendications 2 à 5, dans lequel, dans l'étape a), l'amine et le phosgène sont injectés par un système à jets d'impact.

7. Procédé de préparation en continu d'un (poly)isocyanate selon la
25 revendication 6, dans lequel le système à jets d'impact est caractérisé par un angle entre le jet d'impact de l'amine et le jet d'impact du phosgène compris de 5 à 85° et/ou par une vitesse de jet d'impact d'amine compris de 20 à 80 m/s et une vitesse du jet d'impact du phosgène de 10 à 100 m/s.

8. Procédé de préparation en continu d'un (poly)isocyanate selon l'une
30 quelconque des revendications 5 à 7, dans lequel la recycle interne est obtenue par injection des réactifs à travers le divergent et le rapport entre le diamètre du réacteur et du diamètre des jets est compris de 3 à 100.

9. Procédé de préparation en continu d'un (poly)isocyanate selon la revendication 8, dans lequel le divergent a une forme conique d'angle de 7 à 90° et les orifices d'injection sont au sommet du divergent.

5 10. Procédé de préparation en continu d'un (poly)isocyanate selon l'une quelconque des revendications 2 à 9, dans lequel la température dans le réacteur de type piston est comprise de 100 à 300°C et/ou la pression dans le réacteur de type piston avec recycle interne est comprise de 5 à 100 bar.

10 11. Procédé de préparation en continu d'un (poly)isocyanate selon l'une quelconque des revendications 2 à 10, dans lequel l'isocyanate est choisi parmi le tétra-, penta-, hexa- ou octa-méthylène diisocyanate, le toluène diisocyanate, l'isophorone diisocyanate, le norbornane diisocyanate, le lysine diisocyanate, le lysine triisocyanate et le 1,5-naphtylène diisocyanate.

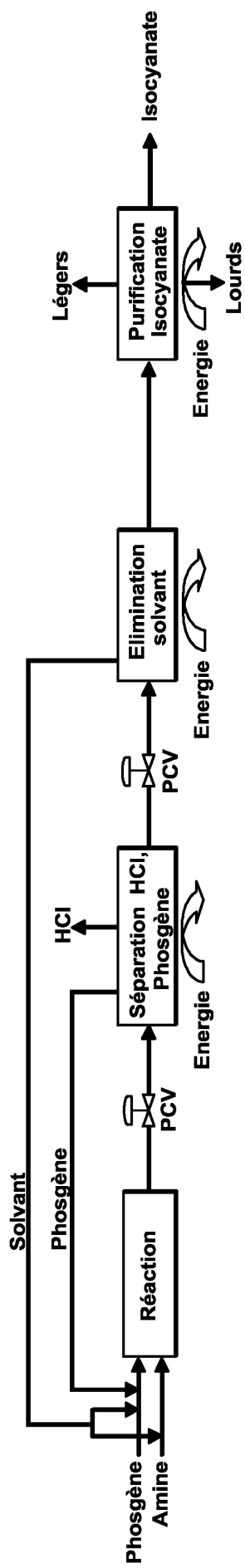


FIG.1

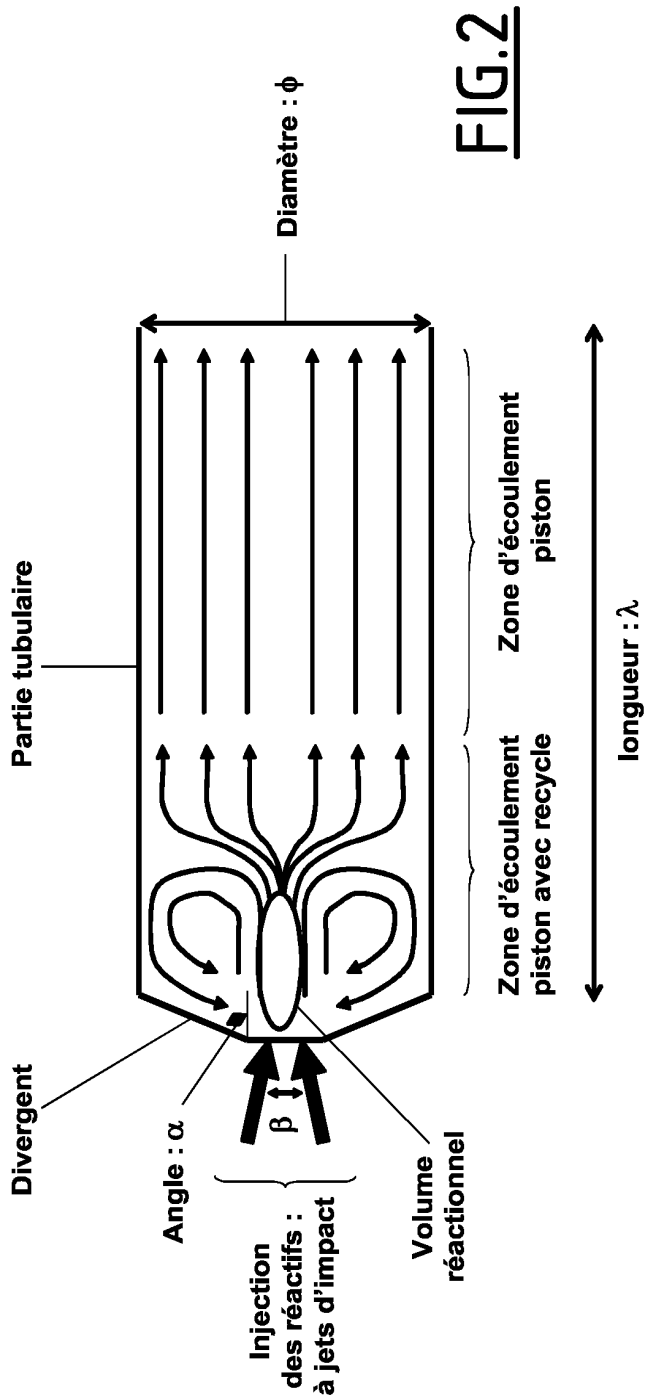


FIG.2



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 718528
FR 0858782

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		
X	FR 2 503 146 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS [JP]) 8 octobre 1982 (1982-10-08) * pages 7-8 * * page 9, ligne 4-7 * * page 10, ligne 21 - page 11, ligne 5 * * page 11, ligne 29-34 * * page 12, ligne 6 - page 13, ligne 29 *	1-3,10, 11	C07C263/10 C07C265/14
Y	* page 14, ligne 20-22; revendications; figure 3; exemple 1 *	4-9	
A,D	FR 1 469 105 A (TOULOUSAIN DE PROD CHIM TOLOC) 10 février 1967 (1967-02-10) * le document en entier *	1-11	
Y	US 3 552 933 A (JONES ERIC LLOYD ET AL) 5 janvier 1971 (1971-01-05) * colonne 1, ligne 47-50,63 - colonne 2, ligne 3 * * colonne 2, ligne 24-26 *	4-9	
Y	US 4 096 214 A (PERCEVAUT EMILE HENRI GABRIEL ET AL) 20 juin 1978 (1978-06-20) * colonne 1, ligne 7-17,59-63; figure 9 * * colonne 3, ligne 32-53 * * colonne 4, ligne 47 - colonne 5, ligne 20 *	4-9	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) B01J C07C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
27 août 2009		Seelmann, Marielle	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		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	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0858782 FA 718528**

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 **27-08-2009**

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
FR 2503146	A	08-10-1982	BR 8201971 A	08-03-1983
			DE 3212510 A1	11-11-1982
			GB 2097789 A	10-11-1982
			MX 156500 A	02-09-1988
			US 4422976 A	27-12-1983

FR 1469105	A	10-02-1967	BE 685280 A	09-02-1967
			DE 1593412 A1	27-08-1970
			FR 90392 E	01-12-1967
			GB 1136656 A	11-12-1968
			JP 51006126 B	25-02-1976
			NL 6613704 A	28-06-1967
			US 3544611 A	01-12-1970
			YU 244366 A	30-06-1978

US 3552933	A	05-01-1971	DE 1767414 A1	06-04-1972
			FR 1576501 A	01-08-1969
			GB 1220924 A	27-01-1971
			NL 6806761 A	14-11-1968
			US 3552934 A	05-01-1971

US 4096214	A	20-06-1978	AUCUN	
