

ROYAUME DE BELGIQUE

BREVET D'INVENTION



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1001847A3

NUMERO DE DEPOT : 8900454

Classif. Internat.: B01J C01F

Date de délivrance : 20 Mars 1990

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d' invention, notamment l' article 22;

Vu l' arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d' invention, notamment l' article 28;

Vu le procès verbal dressé le 24 Avril 1989 à 14h05
à l' Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : CONDEA CHEMIE GmbH
Fritz-Staiger-Str. 15, 2212 BRUNSBUTTEL 1(REPUBLIQUE FEDERALE D'ALLEMAGNE)

représenté(e)(s) par : PLUCKER Guy, OFFICE KIRKPATRICK, Square de Meeus, 4
- 1040 BRUXELLES.

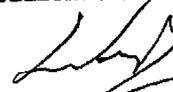
un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE DE PRODUCTION D'ALUMINES BOEHMITIQUES.

INVENTEUR(S) : Meyer Arnold, Hohe Geest 1, 2220 St. Michaelisdonn (DE);Noweck Klaus, Sylter str. 19, 2212 Brunsbuttel (DE);Reichenauer Ansgar, Feldstr. 55, 2222 Marne (DE)

Priorité(s) 14.07.88 DE DEA 3823895

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l' invention, sans garantie du mérite de l' invention ou de l' exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeur(s).

Bruxelles, le 20 Mars 1990
PAR DELEGATION SPECIALE :


WUYTS L
Directeur.

Procédé de production d'alumines boehmitiques.

L'invention concerne un procédé de production d'alumines boehmitiques d'une pureté de 99,95% d' Al_2O_3 et davantage dont le rayon des pores est ajustable à volonté entre 3 et 100 nm.

Des alumines ayant une structure de boehmite ou d'oxyde d'aluminium α monohydraté se forment lors de l'hydrolyse neutre des alcoolates d'aluminium, par exemple suivant la demande publiée de brevet allemand AS.1 258 854. Les produits ainsi obtenus ont au maximum un rayon des pores de 2 à 4 nm et peuvent être utilisés comme pigments, charges, agents de polissage et supports de catalyseurs. Comme matière de support pour les catalyseurs et pour la séparation de constituants gazeux, il est cependant particulièrement souhaitable d'obtenir de telles alumines dont le volume des pores ou le rayon des pores se situe dans un domaine bien déterminé, et en particulier d'augmenter le volume des pores de ces alumines et de décaler le rayon des pores dans le sens d'un plus grand rayon, et ceci en maintenant une répartition aussi étroite que possible du rayon des pores.

Pour arriver à un maximum du rayon des pores, on atteint une augmentation du rayon des pores ou du volume des pores, par exemple suivant le brevet allemand 2 556 804 par addition d'hydrogénocarbonate d'ammonium, ou suivant le brevet allemand 23 14 350 par traitement au moyen d'alcools en C_1 - C_4 , ou bien suivant le brevet allemand 29 32 648 par une modification répétée du pH lors de la précipitation. Indépendamment du fait que des impuretés sont entraînées lors de tels procédés, ceux-ci ne permettent pas d'atteindre des répartitions définies et ajustées à volonté du rayon des pores. Il est en outre connu d'après les brevets anglais 1 169 096 et 1 226 012 de provoquer

une croissance cristalline par vieillissement des alumines précipitées et ainsi de permettre une augmentation du diamètre des pores, mais même avec ces alumines précipitées à partir d'aluminate de sodium au moyen d'acide nitrique, on arrive à un maximum très large des pores, et cela seulement après un long vieillissement préalable d'environ 7 jours suivi d'une calcination de 210 à 220°C pendant 15 heures.

L'invention a pour but la production à l'échelle industrielle et de préférence en marche continue d'alumines boehmitiques ou de monohydrates d'oxyde d'aluminium α de haute pureté dont la répartition du rayon des pores est ajustable à volonté.

Pour arriver à ce résultat, on propose un procédé conforme à la revendication principale, dont des formes d'exécution particulièrement préférées sont mentionnées dans les sous-revendications.

Il s'est révélé de façon surprenante qu'on obtient des alumines boehmitiques de la pureté souhaitée et dont le rayon des pores est tout à fait spécifique comme produit final dans les conditions opératoires indiquées du post-traitement avec des suspensions d'alumines, obtenues par hydrolyse neutre d'alcoolates d'aluminium, lors d'un vieillissement de 0,5 à 20 heures et de préférence de 1 à 4 heures à une tension de vapeur d'eau de 1 à 30 bars correspondant à une température de 100 à 235°C et en particulier de 5 à 20 bars correspondant à une température de 150 à 215°C, en traitant des dispersions contenant de préférence 5 à 15% en poids d' Al_2O_3 , le degré de l'agitation, exprimé par la vitesse périphérique de 1,0 à 6,0 et de préférence de 1,15 à 5,2 m/s faisant de façon spécialement surprenante que l'on atteigne le maximum souhaité du diamètre des pores.

De préférence, l'agitation est exécutée

dans un réacteur à cascade de 2 à 10 et de préférence de 4 à 10 étages, le réacteur étant avantageusement équipé d'un mécanisme agitateur à réglage continu.

L'invention est davantage illustrée ci-après avec référence à des exemples.

EXEMPLE 1

Comme produit de départ, on prépare une dispersion d'alumine par hydrolyse neutre d'alcoolates d'aluminium de la façon suivante: on hydrolyse à 10 90°C, dans une cuve à agitateur, un mélange d'alcoolates d'aluminium, tel qu'il se forme comme produit intermédiaire lors de la synthèse dans le procédé Ziegler/Alfol, au moyen d'eau qui a été rendue exempte d'ions étrangers à l'aide d'une installation de déminéralisation totale. Il se forme ainsi deux phases non miscibles, à savoir une phase supérieure d'alcools et une 15 phase inférieure d'alumine/eau. La phase alumine/eau contient de l'hydrate d'alumine ayant une teneur en Al_2O_3 de 10-11% d' Al_2O_3 . Au lieu du mélange d'alcoolates, on peut aussi utiliser un alcoolate d'aluminium pur. En règle générale, l'hydrolyse peut être exécutée dans un intervalle de température de 30 à 110°C et de préférence de 60 à 100°C.

On introduit 50 kg de cette dispersion d'alumine contenant 10 à 11% en poids d' Al_2O_3 en marche 25 discontinuée dans un réacteur, en particulier sous une pression du réacteur de 5 bars correspondant à 125°C; après ajustement des conditions de réaction, on procède au vieillissement pendant 0,5 heure à l'aide d'un mécanisme agitateur habituel à une vitesse périphérique 30 de 2,30 m/s correspondant à un nombre de tours de l'agitateur de 200 tours/minute. Après une préparation de l'échantillon de 3 heures à 550°C, on mesure cumulativement la répartition du rayon des pores de la façon habituelle par porosimétrie au mercure. Pour le 35

calcul, on utilise à cet effet la relation suivante:

$$D = - \left(\frac{1}{p} \cdot 4 \cos \theta \right)$$

- 5 avec D = diamètre des pores
 p = pression
 θ = angle de contact

Après séchage de la dispersion par pulvérisation, on obtient les résultats suivants:

10 Résultats de l'analyse de l'alumine

	Répartition du rayon des pores	- 4 nm	0,11 ml/g
		- 6 nm	0,18 ml/g
		- 8 nm	0,32 ml/g
		- 10 nm	0,64 ml/g
15		- 15 nm	0,73 ml/g
		- 20 nm	0,75 ml/g
		- 30 nm	0,75 ml/g
		- 40 nm	0,76 ml/g
		- 50 nm	0,77 ml/g
20		- 100 nm	0,78 ml/g
		- 500 nm	0,82 ml/g

Volume maximum des pores pour un rayon des pores: 9 nm

	Al ₂ O ₃	77,5%
	SiO ₂	environ 0,01%
25	Fe ₂ O ₃	environ 0,01%
	TiO ₂	environ 0,006%
	Éléments alcalins et alcalino-terreux	environ 0,005%
	Autres éléments	environ 0,01%
	Masse volumique apparente	0,54 g/ml
30	Surface*	170 m ² /g
	Grosseur des cristaux (réflexion 021)	200 Å

* 3 heures à 550°C

EXEMPLE 2

- 35 On procède comme dans l'exemple 1, mais en doublant le temps de séjour, qu'on amène donc à

1 heure, tandis que la pression du réacteur de 15 bars correspond à 198°C.

La vitesse d'agitation, c'est-à-dire le nombre de tours de l'agitateur, et la vitesse périphérique du mécanisme agitateur sont de même de 200 tours/minute et 2,30 m/s. Après séchage de la dispersion par agitation, on obtient les résultats analytiques suivants:

Résultats de l'analyse de l'alumine

	Répartition du rayon des pores	- 4 nm	0,01 ml/g
10		- 10 nm	0,03 ml/g
		- 15 nm	0,11 ml/g
		- 20 nm	0,28 ml/g
		- 25 nm	0,55 ml/g
		- 30 nm	0,86 ml/g
15		- 40 nm	0,74 ml/g
		- 50 nm	0,78 ml/g
		- 100 nm	0,90 ml/g
		- 500 nm	1,19 ml/g
	Volume maximum des pores pour un rayon des pores: 27 nm		
20	Al ₂ O ₃		78,6%
	SiO ₂		environ 0,01%
	Fe ₂ O ₃		environ 0,01%
	TiO ₂		environ 0,005%
	Eléments alcalins et alcalino-terreux		environ 0,005%
25	Autres éléments		environ 0,01%
	Masse volumique apparente		0,21 g/ml
	Surface		105 m ² /g
	Grosseur des cristaux (réflexion 021)		280 Å

EXEMPLE 3

30 On procède comme dans l'exemple 1 ou 2, mais le temps de séjour est de 3 heures après l'ajustement des conditions de réaction; la pression dans le réacteur est de 23 bars, correspondant à 220°C.

On obtient les résultats analytiques suivants:

	Répartition du rayon des pores	- 4 nm	0,02 ml/g
		- 10 nm	0,03 ml/g
		- 20 nm	0,10 ml/g
		- 30 nm	0,39 ml/g
5		- 40 nm	0,79 ml/g
		- 50 nm	0,86 ml/g
		- 100 nm	1,04 ml/g
		- 500 nm	1,52 ml/g
	Volume maximum des pores pour un rayon des pores: 41 nm		
10	Al ₂ O ₃		80,5%
	SiO ₂		environ 0,01%
	Fe ₂ O ₃		environ 0,01%
	TiO ₂		environ 0,005%
	Eléments alcalins et alcalino-terreux		environ 0,005%
15	Autres éléments		environ 0,01%
	Masse volumique apparente		0,12 g/ml
	Surface		93 m ² /g
	Grosseur des cristaux (réflexion 021)		400 Å

20 Les rayons des pores atteints conformément aux exemples 1 à 3 en fonction de la pression et du temps de séjour sont présentés aux figures 1 et 2 en annexe qui explicitent toutes deux le rayon maximum des pores D/2, porté en abscisses en Å à la figure 1 et en nm à la figure 2, en fonction de la température

25 T (°C) ou de la pression P(bar) en ordonnées à divers temps de séjour t (h) à la figure 1 et en fonction du temps de séjour t (h) en ordonnées à diverses pressions P (bar) à la figure 2. Elles montrent clairement que

30 de l'alumine en fonction du temps de séjour et de la pression lors du vieillissement sous agitation simultanée.

EXEMPLE 4

35 On introduit et on agite de façon continue dans un réacteur conforme à la figure 3 une dispersion

d'alumine comme celle de l'exemple 1 ayant une concentration d'environ 10% en poids d' Al_2O_3 .

Le réacteur représenté à la figure 3 comprend cinq étages d'agitation disposés en cascade. La dispersion d'alumine est introduite par une conduite 2 au moyen d'une pompe 4 par le dessus dans le réacteur 6 et de la vapeur d'eau est admise sous pression simultanément par une conduite 8. L'autoclave à agitateur est actionné par un moteur 10 et comprend dans le présent exemple d'exécution cinq mécanismes agitateurs 12a à 12e agencés en cascade l'un au-dessus de l'autre, avec des cloisons intermédiaires qui permettent le passage réglé d'une chambre de la cascade dans la chambre sous-jacente. Le maintien d'un avancement régulier de la réaction est assuré par un régulateur de niveau 14 et plusieurs détecteurs de température 16 et 16', tandis que l'entrée du produit et l'apport de vapeur sont réglés judicieusement en fonction de la sortie du produit 18.

Dans le présent exemple, le temps de séjour est de 1, 2 ou 3 heures. La pression dans le réacteur est de 20 bars, correspondant à une température de 212°C. Le nombre de tours de l'agitateur et ainsi la vitesse périphérique de l'agitateur sont modifiés convenablement, les alumines obtenues présentant, après séchage par pulvérisation, les propriétés suivantes mentionnées au tableau 1.

EXEMPLE 5

On procède comme dans l'exemple 4, mais sous 15 bars et avec un temps de séjour de 2 heures. Les grandeurs correspondantes sont données au tableau 2.

Les représentations graphiques des figures 4 et 5 correspondent aux exemples 4 et 5, le rayon maximum des pores $D/2$ étant porté en abscisses en nm en fonction de la vitesse périphérique V en m/s en ordon-

08990454

8

nées aux figures 4 et 5, sous tension de vapeur d'eau constante à divers temps de séjour à la figure 4, et à temps de séjour constant sous diverses tensions de vapeur d'eau à la figure 5.

TABLEAU 1

Vieillessement sous pression d'une dispersion d'alumine
 sous une pression du réacteur de 20 bars et avec des
 temps de séjour de 1, 2 et 3 heures

		<u>1 Temps de séjour 1 h</u>			
	Vitesse périphérique, m/s	2,07	2,53	3,05	4,03
	Nombre de tours de				
10	l'agitateur, minute ⁻¹	180	220	265	350
	Al ₂ O ₃ , %	81,6	81,9	81,4	82,6
	Masse volumique apparente, g/ml	0,46	0,37	0,23	0,21
	Surface, m ² /g	112	101	100	101
	Grosseur des cristallites, nm	25	32	33	62
15	Aptitude à la dispersion, %	95,5	92,6	94,6	47,0
	<u>Volume des pores, ml/g, pour</u>				
	<u>un rayon des pores de</u>				
	2 nm	0,01	0,01	0,02	0,01
	5 nm	0,04	0,05	0,09	0,08
20	10 nm	0,22	0,14	0,15	0,13
	15 nm	0,56	0,40	0,25	0,16
	20 nm	0,60	0,51	0,46	0,20
	25 nm	0,62	0,54	0,73	0,24
	30 nm	0,63	0,57	0,80	0,28
25	35 nm	0,64	0,58	0,83	0,32
	40 nm	0,65	0,59	0,86	0,36
	45 nm	0,65	0,60	0,88	0,41
	50 nm	0,66	0,61	0,89	0,46
	75 nm	0,67	0,65	0,96	0,81
30	80 nm	0,67	0,65	0,96	0,89
	100 nm	0,68	0,66	0,99	0,95
	300 nm	0,71	0,75	1,15	1,12
	500 nm	0,76	0,87	1,31	1,17
	Maximum du volume des pores				
35	pour un rayon des pores, nm	12	16	23	60

TABLEAU 1

Vieillessement sous pression d'une dispersion d'alumine
 sous une pression du réacteur de 20 bars et avec des
 temps de séjour de 1, 2 et 3 heures

		<u>2 Temps de séjour 2 h</u>			
5	Vitesse périphérique, m/s	2,07	2,53	3,05	4,03
	Nombre de tours de				
	l'agitateur, minute ⁻¹	180	220	265	350
10	Al ₂ O ₃ , %	80,7	81,1	81,7	80,7
	Masse volumique apparente, g/ml	0,25	0,22	0,15	0,14
	Surface, m ² /g	91	89	86	78
	Grosseur des cristallites, nm	39	50	50	62
	Aptitude à la dispersion, %	95,0	89,8	89,6	46,6
15	<u>Volume des pores, ml/g, pour</u>				
	<u> un rayon des pores de</u>				
	2 nm	0,01	0,02	0,03	0,01
	5 nm	0,04	0,08	0,13	0,09
20	10 nm	0,09	0,12	0,18	0,14
	15 nm	0,20	0,17	0,21	0,16
	20 nm	0,44	0,28	0,24	0,17
	25 nm	0,55	0,49	0,29	0,18
	30 nm	0,60	0,65	0,37	0,20
25	35 nm	0,63	0,76	0,48	0,22
	40 nm	0,65	0,81	0,61	0,23
	45 nm	0,67	0,82	0,72	0,25
	50 nm	0,69	0,85	0,87	0,27
	75 nm	0,74	0,91	1,01	0,44
30	80 nm	0,74	0,92	1,02	0,49
	100 nm	0,77	0,96	1,06	0,85
	300 nm	0,94	1,17	1,28	1,33
	500 nm	1,10	1,30	1,40	1,47
35	Maximum du volume des pores pour un rayon des pores, nm	18	30	44	96

TABLEAU 1

Vieillissement sous pression d'une dispersion d'alumine
sous une pression du réacteur de 20 bars et avec des
temps de séjour de 1, 2 et 3 heures

		<u>3 Temps de séjour 3 h</u>		
		1,55	2,07	2,53
5	Vitesse périphérique, m/s			
	Nombre de tours de l'agitateur, minute ⁻¹	135	180	220
10	Al ₂ O ₃ , %	80,8	82,5	83,4
	Masse volumique apparente, g/ml	0,41	0,24	0,13
	Surface, m ² /g	117	93	81
	Grosseur des cristallites, nm	24	47	45
15	Aptitude à la dispersion, %	97,5	93,3	88,0
	<u>Volume des pores, ml/g, pour</u> <u>un rayon des pores de</u>			
	2 nm	-	0,01	0,01
	5 nm	0,04	0,05	0,09
20	10 nm	0,20	0,09	0,12
	15 nm	-	0,13	0,13
	20 nm	0,55	0,24	0,15
	25 nm	-	0,41	0,20
	30 nm	0,59	0,52	0,25
25	35 nm	-	0,58	0,36
	40 nm	0,60	0,63	0,48
	45 nm	-	0,67	0,62
	50 nm	0,61	0,70	0,82
	75 nm	-	0,79	0,93
30	80 nm	-	0,80	0,94
	100 nm	0,64	0,83	0,98
	300 nm	-	0,99	1,21
	500 nm	0,78	1,06	1,34
35	Maximum du volume des pores pour un rayon des pores, nm	12	31	47

TABLEAU 2

Vieillissement sous pression d'une dispersion d'alumine
sous une pression du réacteur de 15 bars et avec un
temps de séjour de 2 heures

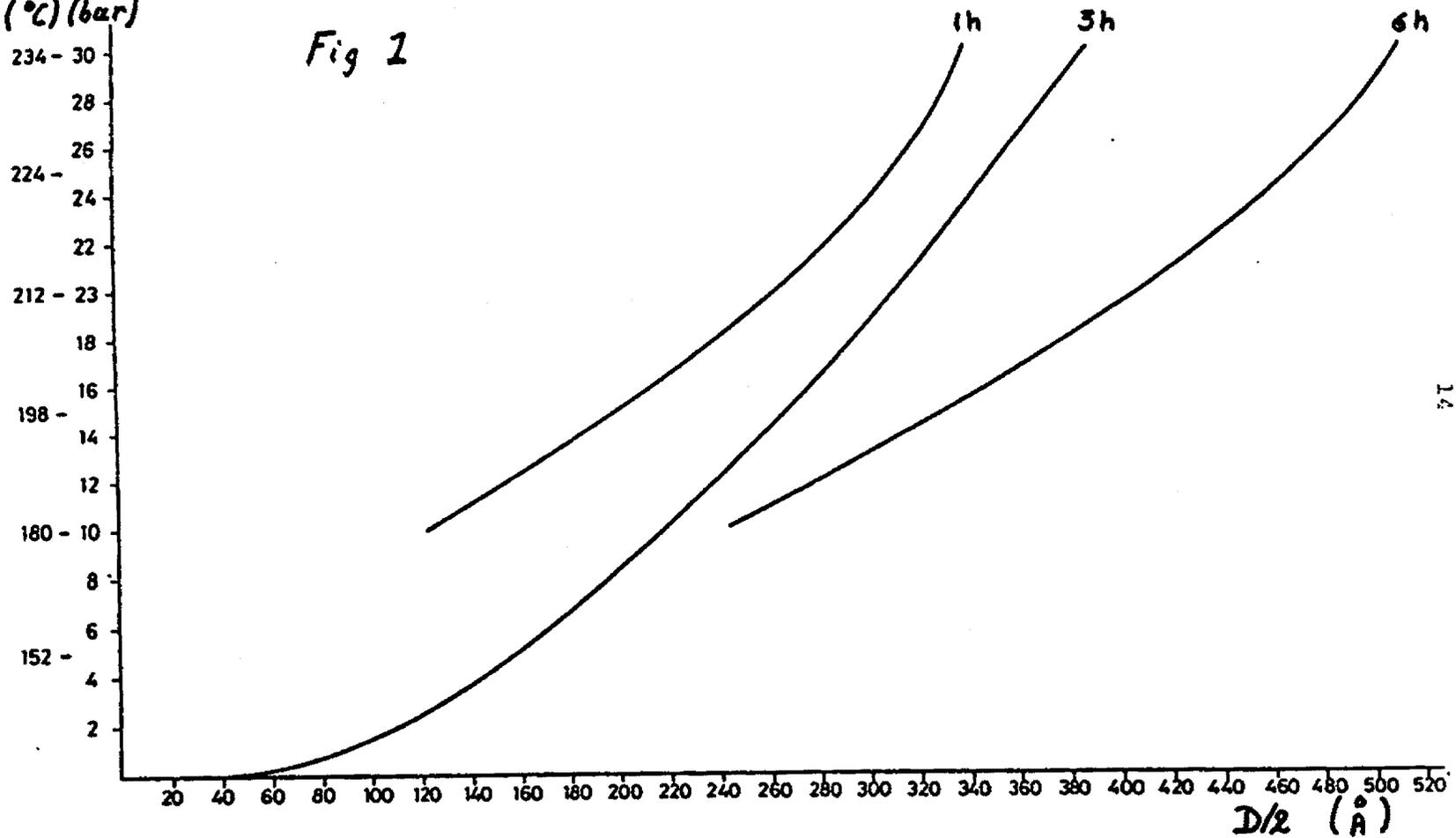
5	Vitesse périphérique, m/s	2,07	2,53	3,05	4,03
	Nombre de tours de				
	l'agitateur, minute ⁻¹	180	220	265	350
10	Al ₂ O ₃ , %	81,1	81,6	82,4	82,6
	Masse volumique apparente, g/ml	0,37	0,34	0,18	0,13
	Surface, m ² /g	132	103	107	96
	Grosseur des cristallites, nm	25	35	42	60
	Aptitude à la dispersion, %	96,9	95,6	87,4	41,0
15	<u>Volume des pores, ml/g, pour</u>				
	<u>un rayon des pores de</u>				
	2 nm	0,01	0,01	0,02	0,02
	5 nm	0,06	0,05	0,10	0,09
20	10 nm	0,20	0,09	0,15	0,14
	15 nm	0,53	0,16	0,18	0,16
	20 nm	0,67	0,32	0,23	0,17
	25 nm	0,71	0,60	0,30	0,19
	30 nm	0,73	0,72	0,38	0,22
	35 nm	0,75	0,75	0,48	0,23
25	40 nm	0,76	0,77	0,65	0,26
	45 nm	0,77	0,79	0,79	0,29
	50 nm	0,77	0,80	0,89	0,34
	75 nm	0,79	0,86	1,00	0,78
	80 nm	0,80	0,87	1,01	1,01
30	100 nm	0,80	0,89	1,05	1,12
	300 nm	0,85	0,98	1,23	1,43
	500 nm	0,93	1,02	1,30	1,58
	Maximum du volume des pores				
35	pour un rayon des pores, nm	14	23	40	75

R E V E N D I C A T I O N S

-
- 1 - Procédé de production d'alumines boehmi-
tiques d'une pureté d'au moins 99,95% d' Al_2O_3 dont
5 le rayon des pores est ajustable à volonté dans un
domaine entre 3 et 100 nm, caractérisé en ce qu'on
soumet des dispersions d'alumine obtenues par hy-
drolyse neutre d'alcoolates d'aluminium au vieillis-
sment dans un autoclave
- 10 a) à une tension de vapeur d'eau de 1 à 30 bars cor-
respondant à une température de 100 à 235°C,
b) pendant une durée de 0,5 à 20 heures, et
c) sous agitation à une vitesse périphérique de 1,0 à
6,0 m/s.
- 15 2 - Procédé suivant la revendication 1,
caractérisé en ce qu'on utilise une suspension d'alu-
mine contenant 5 à 15% en poids d' Al_2O_3 .
- 3 - Procédé suivant la revendication 1 ou 2,
caractérisé en ce qu'on soumet la suspension d'alumine
20 au vieillissement
- a) à une tension de vapeur d'eau de 5 à 30 bars, et
b) sous agitation pendant une durée de 1 à 4 heures.
- 4 - Procédé suivant l'une quelconque des
revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on soumet
25 la suspension d'alumine au vieillissement en marche
continue dans un réacteur à cascade comprenant un
mécanisme agitateur de 2 à 10 étages.

T P
(°C) (bar)

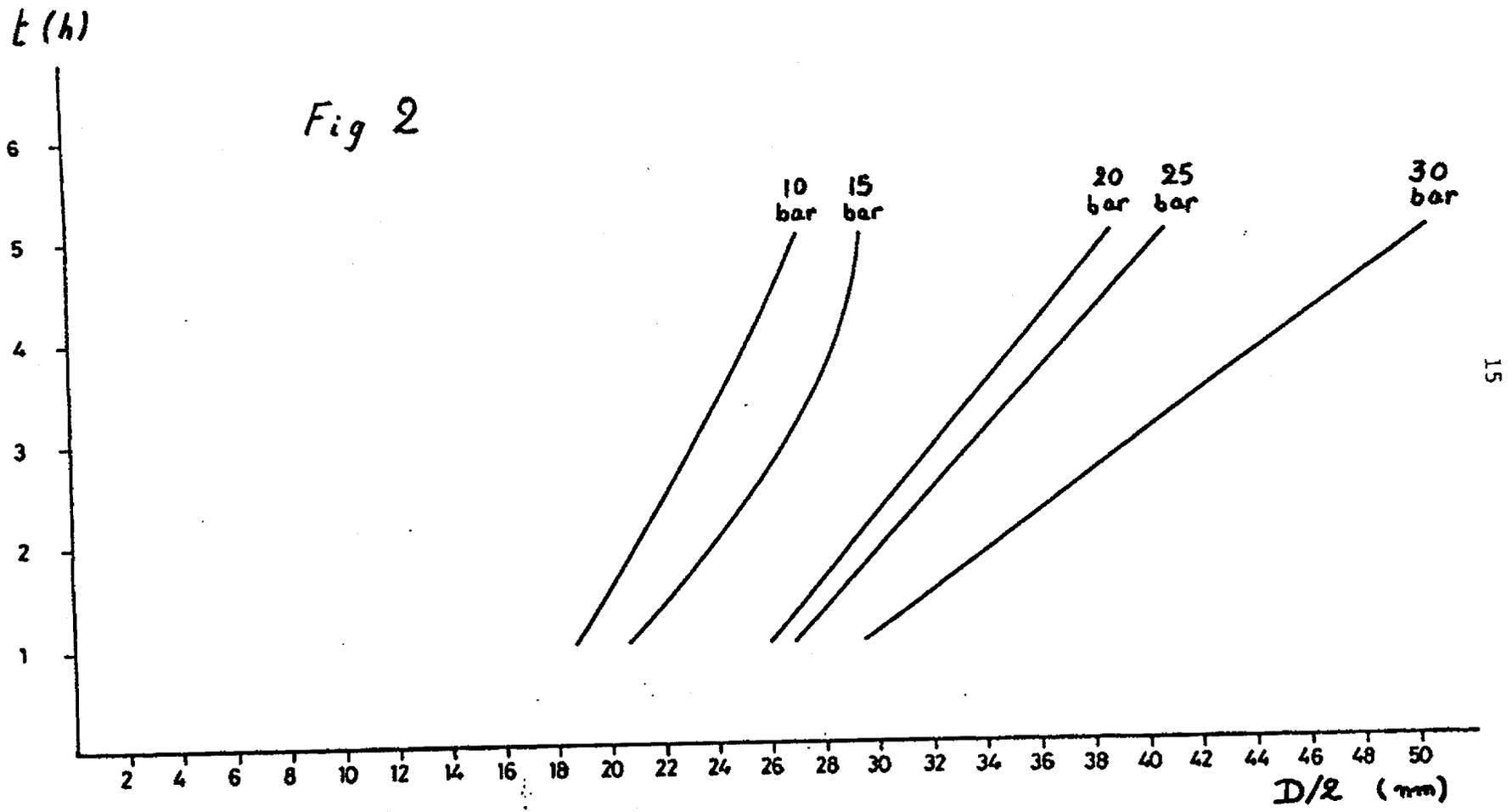
Fig 1



14

089N0454

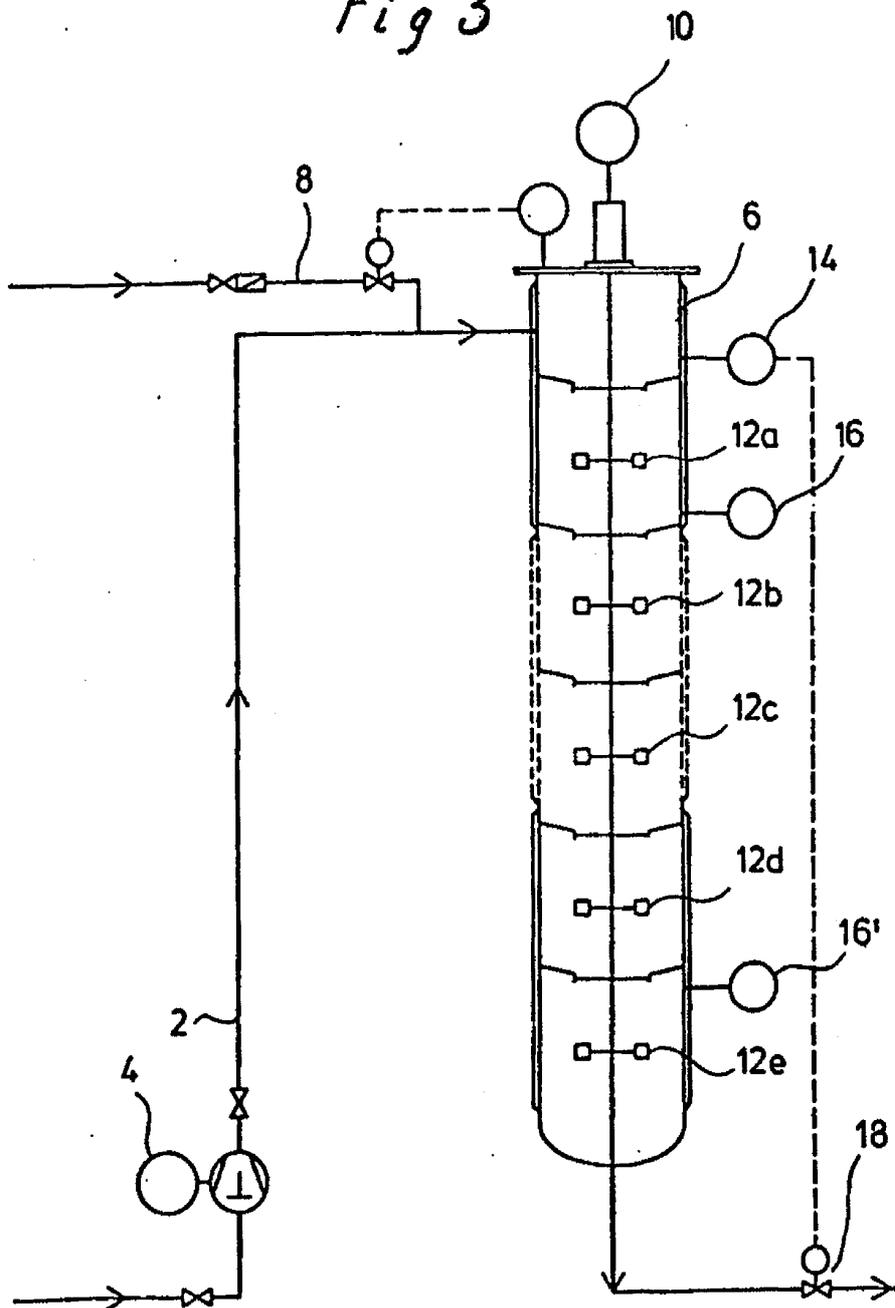
Fig 2

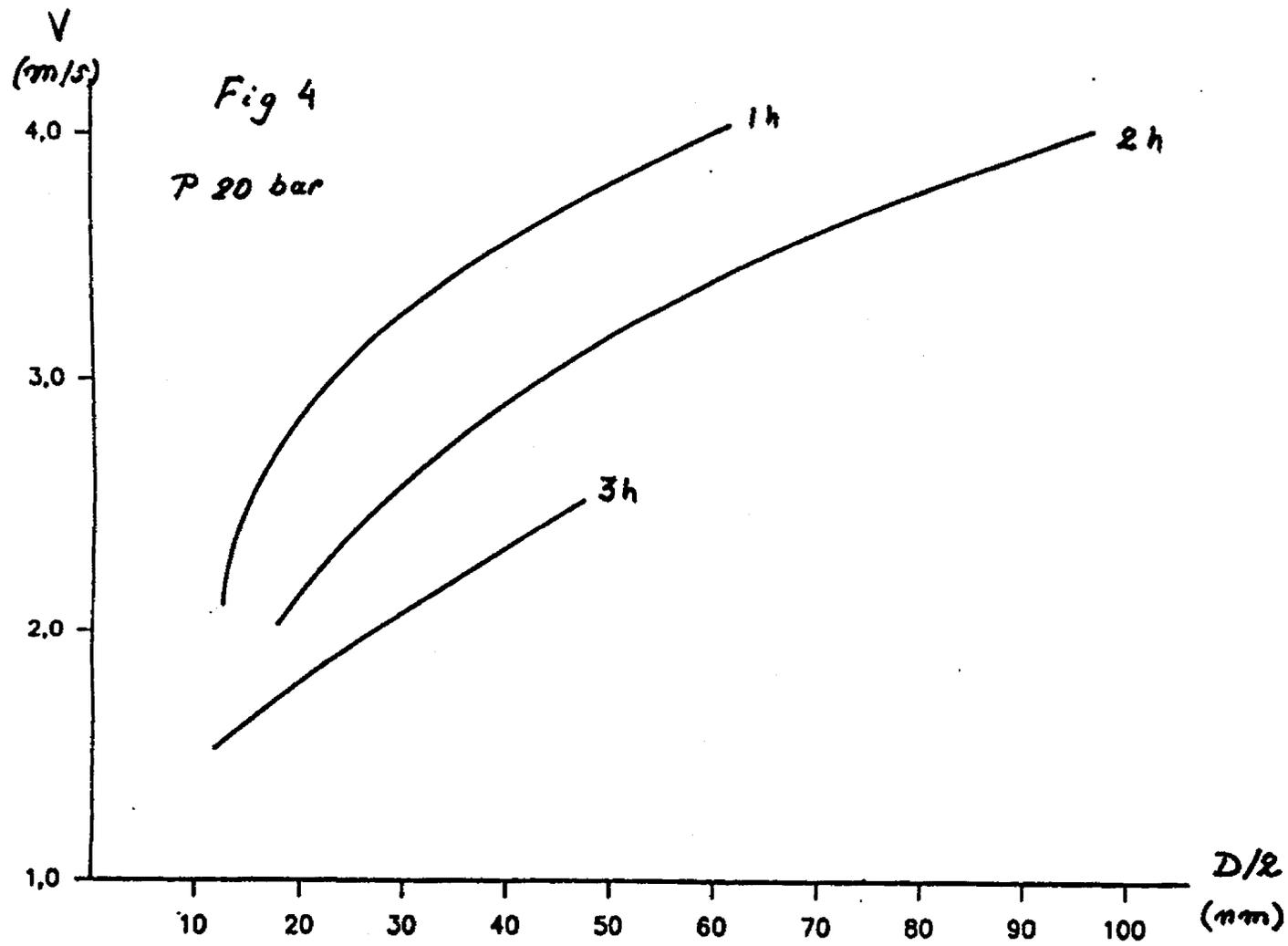


15

089N0454

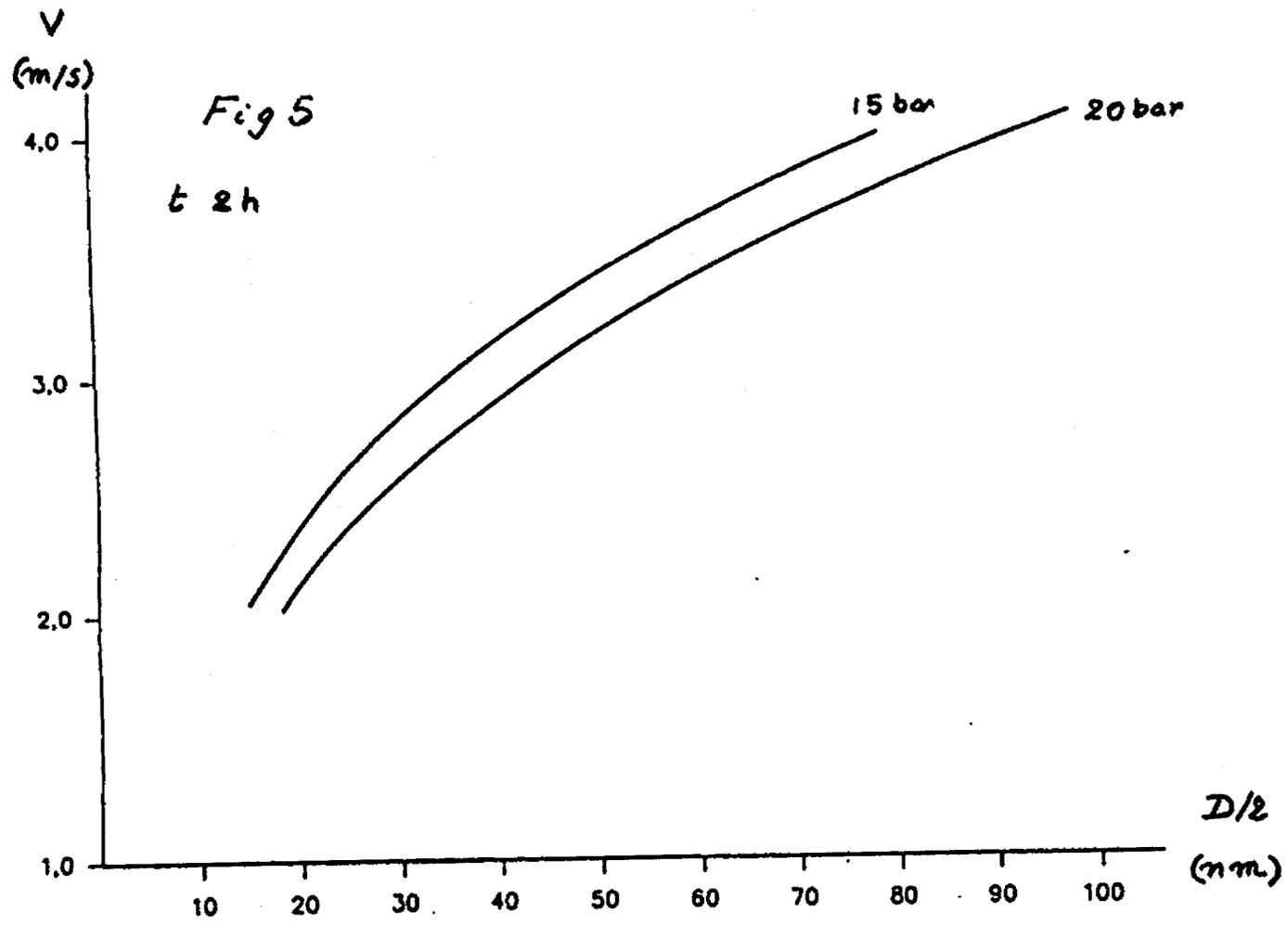
Fig 3





17

03900454



18

089r0454



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE

établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BE 8900454
BO 1660

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
X	US-A-3 836 594 (SAMPSON) * Revendications 1-7; colonne 1, ligne 64 - colonne 2, ligne 7 *	1-3	C 01 F 7/02 B 01 J 37/10 B 01 J 21/04 B 01 J 20/08
A	EP-A-0 025 817 (CONOCO) ---		
A	US-A-4 175 118 (WASSERMANN) & DE-A-2 556 804 (Cat. D) -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			C 01 F 7/00 B 01 J 21/00 B 01 J 37/00
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		25-10-1989	ZALM W. E.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 03.82 (P0448)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BE 8900454
BO 1660

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 14/11/89
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US-A- 3836594	17-09-74	BE-A- 759488	26-05-71
		DE-A, B, C 2058498	22-07-71
		FR-A- 2072443	24-09-71
		GB-A- 1332303	03-10-73
		NL-A- 7017005	01-06-71
EP-A- 0025817	01-04-81	CA-A- 1161331	31-01-84
		US-A- 4360449	23-11-82
US-A- 4175118	20-11-79	DE-A, B, C 2556804	30-06-77
		JP-A- 52075698	24-06-77

EPO FORM P0463

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82