

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
**INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**
—
COURBEVOIE
—

①① **N° de publication :** **3 098 825**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)
②① **N° d'enregistrement national :** **19 09223**
⑤① Int Cl⁸ : **C 11 D 13/02** (2019.01), C 11 D 9/26, C 11 D 17/08

①②

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ **PROCÉDÉ DE SAPONIFICATION ACCELERÉE A FROID D'HUILES VÉGÉTALES POUR LA CONFECTION D'UN SAVON LIQUIDE OU SHAMPOING À FAIBLE TENEUR EN ÉTHANOL.**

②② **Date de dépôt :** 14.08.19.

③③ **Priorité :**

④③ **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 22.01.21 Bulletin 21/03.

④⑤ **Date de la mise à disposition du public du brevet d'invention :** 17.03.23 Bulletin 23/11.

⑤⑥ **Liste des documents cités dans le rapport de recherche :**

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥⑥ **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

Demande(s) d'extension :

⑦① **Demandeur(s) :** *Muller Manuel* — FR.

⑦② **Inventeur(s) :** Muller Manuel.

⑦③ **Titulaire(s) :** Muller Manuel.

⑦④ **Mandataire(s) :**

FR 3 098 825 - B1



Description

Titre de l'invention : Procédé de saponification accélérée à froid d'huiles végétales, pour la confection d'un savon liquide ou shampoing à faible teneur en éthanol.

Domaine technique

- [0001] La présente rédaction concerne la demande de protection de l'invention d'un procédé accéléré de fabrication d'un savon ou d'un shampoing liquide transparent hydroalcoolique par saponification à froid, ainsi qu'un savon ou shampoing utilisant à un moment donné de sa fabrication ce procédé ou similaire. L'industrie agro-alimentaire peut aussi y trouver son intérêt. Ce procédé permet de minorer la détérioration des matières premières au cours de son déroulement et par la suite (oxydation par l'oxygène de l'air).
- [0002] Le procédé permet la conservation et solubilisation d'insaponifiables en quantités plus importantes qu'en l'absence d'alcool. Ces substances peuvent s'avérer intéressantes pour le produit en question et son utilisation sur la peau.
- [0003] L'éthanol ou autre alcool concerne un produit éliminé rapidement à l'eau. Son application sur la peau n'est donc pas systématiquement desséchante. Le taux étant faible, il n'y a pas à s'alarmer. Un savon liquide à faible taux d'éthanol n'est pas nuisible à condition que l'excès de soude ne dépasse pas une valeur donnée à déterminer (0,05 – 0,25 équivalents par rapport aux acides gras). A partir de 25 % d'alcool, il serait néanmoins raisonnable d'effectuer des tests cosmétologiques, surtout si l'excès de soude dépassait les 0,25 équivalents. De même évidemment pour les shampoings, avec lesquels une plus grande prudence s'impose à cause des risques oculaires, et déjà avec un excès de 0,10 équivalents !

Technique antérieure

- [0004] Il existe peu de publications dans le domaine, comme si le sujet était inintéressant, mais c'est le contraire, puisque la peau est un organe qui a droit à un traitement adéquat de par la pénétration partielle des molécules, même de savon le composant. Les hautes températures avec l'oxygène accélèrent drastiquement l'oxydation de insaturations, et l'initie.

Saponification en milieu hydroalcoolique

- [0005] Cette saponification est couramment basée sur une concentration en alcool de 45 – 50 % (v/v), comme l'exemple qui suit : Introduire, sous agitation, 50 ml de solution de soude à 8 mol/l et 50 ml d'éthanol à 95° dans un ballon pyrex. Ajouter ensuite 25 ml d'une huile. Chauffer à reflux et agiter encore pendant 30 mn sans dépasser 80 - 90°C. Additionner d'eau salée dans un bac, filtrer sur Büchner pour récupérer le savon.

La saponification à froid

- [0006] Selon US2547280A, il existe depuis 1951, un procédé de saponification à froid amélioré, mais sans alcool, en présence d'acides organiques divers, mais jamais l'acide oléique utilisé dans le procédé objet de la demande de protection n'est cité en quantités significatives, juste des acides gras semblant se trouver naturellement dans les huiles saponifiées. En plus, aucun facteur temps n'est mentionné pour le procédé. Selon ce brevet, la saponification à froid améliorée concerne des savons solides, non liquides, et encore moins hydroalcooliques.
- [0007] Il y donc des procédés à 50 % d'éthanol à chaud, et sans éthanol, à froid. La chaleur intervenant dans l'augmentation de la vitesse de la réaction, avec détérioration partielle. Il est possible d'envisager la première réaction en milieu hydroalcoolique à froid, mais il y dans le procédé objet de la demande de protection un taux initial cadré entre 10 et 30 % pour un savon directement confectionné contenant au final 5 - 30 % d'éthanol (par exemple), avec en plus une inversion délimitée dans le mode opératoire. La saponification à froid la plus connue se passe en milieu aqueux, utilisée couramment pour la fabrication de savons bio, en vue d'une conservation maximale des lipides naturels fragiles de par leurs insaturations, mais sans alcool. Ici, ce dernier pourra aussi servir de conservateur en cas de nécessité, et réduire le taux des autres conservateurs pouvant y être ajoutés.

Exposé de l'invention

- [0008] Le procédé ici mentionné consiste à optimiser les concentrations en alcool du substrat, réactifs et diluants (hydroalcooliques), ces dernières étant situées dans un intervalle compris entre 2,5 et 30 %, en vue d'une accélération du phénomène, par entre autre des vitesses d'addition de base, ni trop lentes, ni trop rapides et par la suite de dilutions, afin de **minimiser le temps total de saponification à froid**. Cette optimisation peut dépendre de la composition de l'huile végétale, et approprié pour des huiles à taux d'acides gras saturés au maximum égal à 20 % en C16 – C22, par rapport à la masse totale des acides gras présents. Au-delà, l'essai peut être tenté, mais sans garantie de succès, de surcroît dans les limites de temps indiquées.
- [0009] L'huile végétale peut être raffinée, alimentaire produit de l'industrie ou, de première ou deuxième pression à froid ou à chaud. Les substances insaponifiables pourront être filtrées par décantation, écrémage après 1 – 7 jours de repos, ou autre procédé, selon nécessité et exigences sur produit final.
- [0010] L'huile de tournesol, de colza (limité à 50 %), de tournesol oléique et d'olive sont des sources intéressantes pour la fabrication de ce savon ou shampoing.
- [0011] Les réactions de saponification par chauffage, en laboratoire, par synthèse avec solvant organique sont effectuées en visant la transparence durant la réaction, et le

principe de solubilisation totale. Le but dans cette demande, est au contraire, de travailler avec la zone opaque de la réaction, avec un minimum d'alcool, sans avoir à procéder à une étape d'évaporation finale de ce dernier, et ainsi avoir rapidement accès au produit final, réduisant les pertes de matière, qui ici correspondraient au solvant hydroalcoolique et nécessitant en plus une étape d'addition ou de rectification, également couteuse en temps, voire matière (ici l'eau éventuellement distillée et l'alcool).

- [0012] Les point clés consistent premièrement à ne pas dépasser une vitesse d'addition de la solution hydroalcoolique diluante de 5 ml/mn (approximativement), avec diminution possible, mais risque d'augmentation de la viscosité du mélange (min. 3 ml/mn), après avoir laissé un temps de réaction suffisant pour l'action de la base choisie, idéalement $2\text{ h} \pm 0\text{ h }30$. Deuxièmement, la viscosité ne doit pas devenir trop importante (solidification), ni trop faible (séparation des phases).
- [0013] L'alcool employé est de préférence non dénaturé, et à taux minimal de 60 % (v/v). L'emploi d'un alcool non dénaturé à 99 % est adéquat, ce dernier est utilisé ici.
- [0014] Le mélange chauffera à un moment donné (début d'addition), la température ne devra toutefois pas dépasser 50 °C, en refroidissant par un bain thermostaté si nécessaire, ou en fractionnant la réaction avec la diffusion et convection naturelle de l'air environnant, afin de ne pas activer les réactions d'oxydation par l'oxygène dissout et environnant. Il est également utile d'effectuer cette réaction en l'absence de lumière, et dans un milieu inerte (verre, réacteur vitrifié) évitant la dissolution d'ions ferreux et ferriques, catalyseurs de l'oxydation.
- [0015] Le but n'est pas de travailler en milieu transparent, mais de passer par un milieu opaque et gélifié. La transparence n'apparaîtra qu'en fin de réaction (aux 2/3 – 3/4).
- [0016] L'inconvénient de la saponification à froid est la durée de la réaction qui d'habitude peut s'étendre sur 2 à 3 jours. Sur le plan industriel, cela peut poser problèmes (rentabilité, occupation du matériel, problèmes de surveillance, ...). Ici, le procédé ne dure pas plus d'une journée, et représente un bénéfice évident.
- [0017] Il n'y a de surcroît aucune maturation ultérieure trop longue à envisager, comme une phase de séchage de un à deux mois avec les savons soldes.
- [0018] La présente invention a également l'avantage de ne nécessiter aucune source d'énergie électrique, en vue d'une agitation mécanique ou magnétique. Une agitation épisodique par agitateur approprié est suffisante. Seule la durée de réaction augmentera si l'agitation est trop faible.
- [0019] Le procédé a l'avantage de pouvoir être employé indifféremment avec de la soude ou de la potasse caustique. Le taux d'alcool minimal pour transparence variera par contre pour être 15 % pour la soude caustique, et autour des 5 % pour la potasse caustique, selon pourcentage d'acides gras présents dans l'huile initiale.
- [0020] Si l'eau utilisée n'est pas traitée, des chélateurs de l'ion calcium peuvent diminuer le

léger dépôt final (citrate de Na, K, ...), leur incorporation se fait à hauteur de 0,1 - 1 g/l d'eau calcaire utilisée, en cours de réaction, de préférence dissout avec le diluant hydroalcoolique additionné.

- [0021] Il est préférable d'utiliser de l'eau traitée pour limiter et réduire la teneur en bactéries, ainsi que celle des sels minéraux présents. Pour cela, l'eau traitée par l'ozone, l'eau de javel, les rayons U.V., désionisée, distillée, osmosée est plus appropriée que la simple eau du robinet.
- [0022] Procédé de saponification à froid accéléré en 3 étapes ou phases (1 h 30 - 2 h 30 d'initiation, 4 h - 7 h de dilution, 1 h - 2 h de finition) d'huiles végétales en milieu hydroalcoolique, pour l'obtention, par exemple, d'un savon liquide ou shampoing transparent en 6 - 12 h selon proportion d'acides gras saturés, mono et polyinsaturés, pourcentage d'alcool (5 - 30 %) et variantes du procédé. La limite supérieure d'acides gras saturés ne dépassant pas 20 % de la masse totale des acides gras de l'huile. Le pourcentage maximal de tensioactifs finaux étant compris entre 5 et 30 %.
- [0023] Le pourcentage d'alcool final est compris entre 5 - 30 %. Pour chaque réactif, substrat entre 10 et 30 % (en début de réaction), et pour le diluant hydroalcoolique entre 2,5 - 30 %. Il peut être l'éthanol, le n-propanol, l'isopropanol, ou un mélange de ces alcools, convenable au savon ou shampoing final, par exemple. La vitesse d'addition du diluant hydroalcoolique en phase II est limitée à 5 ml/mn par litre de volume total visé, il peut se réduire jusqu'à 3 ml/mn par litre.
- [0024] La solution de soude ou potasse caustique ajoutée à l'huile en phase I est de concentration comprise entre 20 et 30 %, de préférence 20 - 25 %.
- [0025] L'acide oléique pur ou technique à hauteur de 5 - 10 %, par rapport au volume d'huile, additionné d'une base minérale ou organique formant l'oléate, est catalyseur de la saponification à froid et additionné en début de réaction.
- [0026] Obtention d'un savon naturel hydroalcoolique à température ambiante (15 - 30 % d'EtOH avec NaOH et 5 - 30 % d'EtOH avec KOH), par le procédé en question à hauteur de 5 - 20 % de tensioactifs issu de cette même saponification à froid accélérée par dilution au taux hydroalcoolique choisi (5 - 30 % d'alcool (v/v)) ou synthèse directe selon le procédé.
- [0027] Obtention d'un shampoing naturel hydroalcoolique à température ambiante (15 - 25 % d'EtOH avec NaOH et 5 - 30 % d'EtOH avec KOH), par le procédé en question à hauteur de 15 - 30 % de tensioactifs issu de cette même saponification à froid accélérée par dilution au taux hydroalcoolique choisi (5 - 30 % d'alcool (v/v)) ou synthèse directe selon le procédé.
- [0028] Saponification à froid accélérée par l'acide oléique additionné d'une base soluble minérale ou organique à hauteur de 1 - 2 % (par rapport au volume final) ou 5 - 10 % (par rapport à l'huile de départ), afin de former l'oléate, dans EtOH/H₂O 15/85 (v/v) en

particulier, (5-30/70-95 v/v) en général, dans le mélange huileux. L'iPrOH et nPrOH, ainsi que les mélanges de ces alcools peut également convenir, si le produit cosmétique final le permet.

[0029] Passage par une phase gel réactive pour les 2/3 - 3/4 du temps total de réaction, durant ses deux premières parties (ex. : Sur 6 h si dure 8 h au total).

[0030] Obtention d'un savon ou shampoing liquide sans électricité (sans chauffage, ni addition continue, ni agitation régulière), ce qui peut s'avérer utile en cas de pannes. Addition discontinue de 5 en 5 ml/mn maximum par litre de produit préparé, avec la solution hydroalcoolique adéquate (3 - 5 ml), après 1 h 30 - 2 h 30 de réaction préalable (Phase I). Avec possibilité d'agitation mécanique, voire manuelle épisodique (toutes les 5 - 10 min).

[0031] Alcool benzylique additionné à hauteur de 0,25 – 1 % en fin de saponification, pour réduire le dépôt après décantation sur une durée suffisante (ex. : Une semaine).

Description détaillée

[0032] Le procédé est décrit ci-dessous dans les intervalles appropriés, avec un exemple d'application précise par la suite. Pour une application ou adaptation plus aisée, prendre la valeur du milieu des intervalles donnera un moyen immédiat d'arriver au but sans trop de détours.

[0033] Phase I (Réaction active)

[0034] **C'est la phase d'initiation**

1. Pour 1 litre, prendre par exemple 200 ml d'huile végétale (Pour 300 ml, multiplier les intervalles appropriés par le facteur correspondant, ici 1,5) au moins 80 % de mono et polyinsaturés (idéalement 1 - 10 %).
2. Additionner 22,5 – 77,5 ml d'EtOH (10 - 30 % d'EtOH).
3. Additionner 10 – 20 ml d'acide oléique pur ou technique.
4. Mélanger lentement ou rapidement si supporté, entre 3,01 et 4,0 équivalents, couramment 3,4 équivalents d'une solution de base forte à hauteur de 20 % - 25 %, de préférence 20 %, contenant 10 - 30 % d'EtOH (éthanol). L'agitation peut être mécanique ou magnétique.
5. Une base quelconque peut aussi être utilisée **pour former l'oléate** (à hauteur de 1 – 2 %) du volume final de savon ou du shampoing si le produit peut rester non nocif par la suite sur sa durée d'utilisation et l'interaction avec les substances additionnées. Elle sera en outre utile pour la D.L.O. du produit obtenu si cette dernière est également un agent conservateur (ex. : Benzoate de Na, K, sorbate de Na, K, ...).
6. Agiter le tout sur 1 h 30 – 2 h 30.

Une phase de chauffe a lieu de par la réaction seulement.

[0035] Phase II

[0036] **La dilution progressive**

1. Additionner 300 - 500 ml d'une solution hydroalcoolique à 2,5 - 30 % d'EtOH (selon concentration finale visée) à 3 - 5 ml/mn au maximum, jusqu'à par exemple 700 – 900 ml. L'eau utilisée peut être courante ou purifiée. **Ne pas dépasser 1000 ml.**
2. L'agitation peut être mécanique ou magnétique.
3. Cadrer le pourcentage gras total intermédiaire dans le segment [20 - 50 %] (acides gras + monoglycérides + diglycérides + triglycérides). Ne pas descendre sous les 20 %.

Phase III

[0037] **Préparation finale**

1. Compléter après 5 – 9 h d'agitation et obtention de 80 % de phase transparente ou translucide par une solution hydroalcoolique appropriée pouvant être additionnée rapidement.
2. Agiter jusqu'à la fin de la réaction ou jusqu'à transparence.
3. Eliminer le surnageant si souhaité au bout de 5 h minimum et 15 min. de repos.
4. Compléter par paliers de 50 ml de solution hydroalcoolique (peut être additionné rapidement) jusqu'à 1 l ou moins (900 – 950 ml) selon concentration finale souhaitée (min. 18 % de tensioactifs avec 1 l (m/v)).
5. Vérifier la transparence après 15 minutes de repos, ainsi que la faible quantité de mousse.
6. Un antioxydant tel que l'alcool benzylique, ou autre substance naturelle compatible non ionique peut être additionnée à ce moment-là (diminuera avec l'alcool benzylique, la formation de dépôt, surtout en cas d'utilisation d'eau calcaire), à hauteur de 5 ml.

La base à 18 % est prête et fonctionnelle.

[0038] Phase IV (préparation du savon ou shampoing)

[0039] Il ne reste plus qu'à rajouter les antioxydants (alcool benzylique supplémentaire, benzoate de sodium, potassium, 4-hydroxyphénol, citrate de sodium, potassium, etc...), conservateurs (antibactériens tels que le mandélate de sodium, potassium, le lactate de sodium, de potassium, l'acétate de zinc, l'undécylénate de zinc, de sodium, de potassium, le benzoate de sodium ou de potassium, le sorbate de sodium, de potassium, le salicylate de sodium, potassium, ...) et parfums (huiles essentielles, linalol, citral, etc...) souhaités pour la conservation et la mise sur le marché du produit, avec la nécessité du respect des normes en vigueur pour les produits concernés (CE n° 1223/2009).

[0040] Selon la qualité physique recherchée, il faudra, avant ou après confection du savon ou du shampoing, filtrer ou non après une journée ou semaine de stagnation pour éliminer le dépôt de savon solide représentant un faible pourcentage du volume total (0,5 – 2 0 %). Un autre procédé plus rapide peut s'envisager si non destructeur de l'avantage acquis par la saponification.

[0041] Une autre solution consiste à augmenter le pourcentage d'alcool par paliers de 1 %, avec évidemment un temps d'agitation et d'attente suffisant, une première estimation pouvant se faire par le degré de transparence nouveau du produit.

Exemples

[0042] **Fonctionnel avec 10 % d'acides gras saturés rapportés à la masse totale d'acides gras.**

1. Prendre 200 ml d'huile oléique à 10 % d'acides gras saturés et 90 % de mono (55 %) et polyinsaturés (35 %).
2. Additionner 35 ml d'EtOH.
3. Additionner 10 ml d'acide oléique technique (65 %).
4. Mélanger à 90 g d'une solution de soude caustique à 30 %, ramenée à 20 % avec 25 ml d'eau additionnée de 20 ml d'EtOH pour une concentration finale de 15 % en alcool.
5. Agiter le tout sur 2 h.
6. Additionner 400 ml d'une solution hydroalcoolique à 15 % d'EtOH à 5 ml/mn jusqu'à environ 800 ml. Ne pas dépasser 1000 ml.
7. Cadrer le pourcentage gras total intermédiaire dans le segment [20 - 50 %] (acides gras + mono et diglycérides + triglycérides).
8. Agiter jusqu'à fin de réaction ou jusqu'à transparence de 80 % du volume total après 15 minutes de repos.
9. Compléter après 6 h d'agitation par paliers de 50 ml de solution hydroalcoolique appropriée toutes les 15 – 30 minutes (peut être additionné rapidement) jusqu'à 1 l ou moins (900 – 950 ml) selon la concentration finale souhaitée (min. 18 % de tensioactifs (m/v)).
10. Agiter jusqu'à la fin de la réaction, transparence.
11. Addition de 5 ml l'alcool benzylique.

La base à 18 % est prête.

[0043] Selon la qualité recherchée, il faudra, avant ou après confection du savon, filtrer ou non après une semaine de stagnation pour éliminer le dépôt de savon solide représentant un faible pourcentage du volume total (0,5 – 2,0 %).

Revendications

- [Revendication 1] Procédé de saponification à froid accéléré en 3 étapes continues (1 h - 2 h d'addition lente de base forte (I), 4 h - 7 h de dilution progressive (II), 1 h - 2 h de poursuite normale (III)) d'huiles végétales liquides à 80 % d'acides gras insaturés au minimum, en milieu hydroalcoolique (5 – 30 % d'alcool en C2 ou C3 dans chaque milieu) pour l'obtention, par exemple, d'un savon liquide ou shampoing transparent.
- [Revendication 2] Procédé selon la revendication n° 1, caractérisé en ce que le milieu réactionnel ne doit ni se solidifier, ni être en démixtion, mais rester gélifié, opaque et homogène (sans grumeaux) durant les deux premières étapes.
- [Revendication 3] Procédé selon les revendications n° 1 et 2, caractérisé en ce que la durée de réaction est de 6 - 12 h selon proportion d'acides gras saturés, mono et polyinsaturés.
- [Revendication 4] Procédé selon les revendications n° 1 – 3, caractérisé en ce que, la vitesse d'addition du diluant hydroalcoolique (pourcentage d'alcool situé entre 2,5 - 30 %) sous agitation à l'étape de dilution (II) est située entre 3 et 5 ml par minute et par litre de volume total final visé.
- [Revendication 5] Procédé selon les revendications n° 1 - 4, caractérisé en ce que la solution de soude ou potasse caustique ajoutée à l'huile en phase I est de concentration comprise entre 20 et 30 %, de préférence 20 – 25 % en masse de NaOH ou KOH.
- [Revendication 6] Procédé selon les revendications n° 1 et 2, caractérisé par l'addition d'acide oléique pur ou technique ajouté au départ dans l'huile à hauteur de 5 - 10 % par rapport au volume d'huile de départ et additionné ensuite d'une base minérale ou organique miscible formant l'oléate in situ.
- [Revendication 7] Procédé de saponification d'huiles à 80 % ou davantage d'insaturés, caractérisé par l'usage de l'alcool benzylique additionné à hauteur de 0,25 – 1 % en fin de saponification, dans le but de réduire le dépôt ultérieur d'insolubles après première filtration.

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

JP H08 3597 A (KATAYAMA HARUO; KIBE TATSUO) 9 janvier 1996 (1996-01-09)

US 2 547 280 A (PETERSON ROY W) 3 avril 1951 (1951-04-03)

US 1 377 843 A (MERRITT LIDDLE LEONARD) 10 mai 1921 (1921-05-10)

US 4 846 991 A (SUZUE SHIGETOSHI [JP] ET AL) 11 juillet 1989 (1989-07-11)

WO 2015/071549 A1 (FORCHEM OY [FI]) 21 mai 2015 (2015-05-21)

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

NEANT

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT