

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑳ Numéro de dépôt: **87401481.4**

⑤① Int. Cl.⁴: **C 10 L 1/18**

㉔ Date de dépôt: **26.06.87**

③① Priorité: **19.09.86 US 909782**

⑦① Demandeur: **RHONE-POULENC CHIMIE, 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cédex (FR)**

④③ Date de publication de la demande: **23.03.88**
Bulletin 88/12

⑦② Inventeur: **Gradeff, Peter S., Black River Road, Pottersville NJ 08979 (US)**
Inventeur: **Davison, John F., 7, Walnut Street, Edison NJ 08817 (US)**
Inventeur: **Sullo, Nicholas, A., 92 Gulick Road, Princeton NJ 08540 (US)**

⑧④ Etats contractants désignés: **AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE**

⑦④ Mandataire: **Dutruc-Rosset, Marie-Claude et al, RHONE-POULENC INTERSERVICES Service Brevets Chimie 25, Quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cédex (FR)**

⑤④ **Composition a base de terres rares destinée a stabiliser les combustibles pour moteurs diesel.**

⑤⑦ La présente invention a pour objet une composition permettant d'améliorer la stabilité des combustibles pour moteurs diesel par addition de certains composés organiques de terres rares aux combustibles pour moteurs diesel. L'invention vise également son procédé de mise en oeuvre.

Conformément à l'invention, la stabilisation des combustibles diesel est effectuée à l'aide d'un additif constitué par un composé organométallique de terre rare répondant à la formule suivante:



dans laquelle M représente un ou plusieurs éléments de terres rares et R un groupe hydrocarboné ayant de 3 à 25 atomes de carbone.

COMPOSITION A BASE DE TERRES RARES
DESTINEE A STABILISER LES COMBUSTIBLES POUR MOTEURS DIESEL

5 La présente invention a pour objet une composition permettant d'améliorer la stabilité des combustibles pour moteurs diesel par addition de certains composés organiques de terres rares aux combustibles pour moteurs diesel. L'invention vise également son procédé de mise en oeuvre.

10 Les combustibles pour moteurs diesel ont la réputation d'être très instables. Le terme "combustible diesel" employé dans la description et les revendications, désigne la fraction d'hydrocarbures issue de la distillation du kérosène. Généralement, le combustible diesel est un mélange d'hydrocarbures dont le point de fusion se situe entre environ 177°C et environ 371°C. Les fourchettes approxi-

15 matives données ci-après correspondent aux spécifications requises pour les combustibles diesel définies dans "Federal Specification VV-F-800" de 1967. On distingue les combustibles diesel DF-A (arctique), DF-1 (hiver), DF-2 (normal) et DF-4 (lourd). On utilise la qualité "arctique" dans les moteurs diesel de type automobile à haut régime et appareils de chauffage à brûleur à pot de combustion employés dans des milieux où la température ambiante est inférieure à - 30°C. La qualité "hiver" est utilisée dans les automobiles à haut régime à des températures allant jusqu'à - 30°C. Le combustible diesel "normal" est utilisé dans les moteurs automobiles à haut régime et dans les moteurs fixes à régime moyen, lorsque la température moyenne est supérieure à + 5°C. On utilise les combustibles diesel "lourds" dans les moteurs à régime bas et moyen.

Les propriétés desdits combustibles sont les suivantes :

- 30 - point d'éclair entre 38°C (arctique) et 54°C (lourd)
- point de trouble : - 45°C
- point d'écoulement : - 57°C
- viscosité cinématique (à 38°C) : entre un minimum allant de 1,4 à 5,8 centistokes ($1,4 \cdot 10^{-6}$ à $5,8 \cdot 10^{-6}$ m²/s) et un maximum allant de 4,0 à 20,6 centistokes ($4,0 \cdot 10^{-6}$ à $2,06 \cdot 10^{-5}$ m²/s)
- 35 - teneur-limite en eau et sédiments (% en volume): entre 0,03 et 0,50 %

- teneur en soufre : de 0,25 à 1,5 %
- résidu de carbone (résidu à 10 %) : de 0,12 à 0,5 % maximum
- teneur en cendres : de 0,01 à 0,10 % maximum
- corrosion (mesurée sur une lamelle de cuivre pendant 3 h à 50°C,
n°ASTM, maxi) : 2-3
- qualité de l'allumage (indice de cétane, minimum) : de 35 à 40

On trouvera des informations complémentaires relatives aux combustibles diesel dans Bland et al, "Petroleum Processing Handbook" (Mc Graw - Hill Book Co., 1967), pages 11-35 et suivantes, qui font également partie intégrante de la présente demande.

Les combustibles diesel comportent un grand nombre de constituants. Outre les fractions pétrolières utilisées comme combustibles, ils contiennent de nombreux composés chimiques employés à plusieurs fins. On emploie ces additifs chimiques par exemple pour éviter l'oxydation et empêcher la formation de boues, prévenir la corrosion, produire une action détergente et dispersante, émulsionner, désactiver les métaux, obtenir un effet antistatique et comme biocides.

La formulation des combustibles diesel pose un problème important. En effet, certains composants tels que, par exemple, les hydrocarbures insaturés ont tendance à réagir et à précipiter durant le stockage, causant divers désagréments dont l'encrassage des réservoirs et des moteurs. En outre, quelques-uns de ces additifs se combinent sélectivement avec le précipité, ne sont donc plus présents dans la composition du combustible et ne jouent plus alors le rôle qui leur était imparti.

Les antioxydants constituent l'une des classes les plus importantes parmi les additifs du combustible diesel. Le combustible diesel étant un mélange d'hydrocarbures, il est très enclin à l'oxydation radicalaire et à la formation d'acides, cétones, aldéhydes et esters. L'oxydation forme des gommes qui passent à l'état colloïdal, s'agglomèrent et précipitent sous forme de boue. La boue peut boucher les conduites, les filtres et gicleurs des brûleurs.

De nombreux inhibiteurs d'oxydation agissent par élimination des radicaux peroxy présents dans la chaîne réactionnelle stoppant ainsi la réaction. C'est ainsi qu'agissent les inhibiteurs d'oxydation du

type phénolique tels que le diméthyl-2,4-tert-butyl-6-phénol et le di-tert-butyl-2,6-méthyl-4-phénol. Parmi les autres inhibiteurs d'oxydation, on trouve des amines telles que la N,N'-di-sec-butyl p-phénylène diamine et des composés phosphorés et soufrés tels que les esters de l'acide dithiophosphorique, les sels de baryum et de zinc desdits acides.

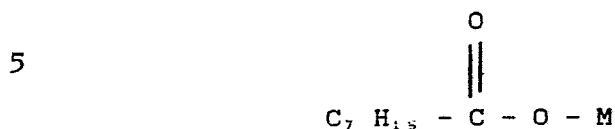
Les désactivateurs des métaux représentent aussi une autre classe importante parmi les additifs du combustible diesel. Généralement, ces composés agissent par chélation des métaux que l'on trouve dans les combustibles diesel, les métaux étant entourés et isolés dans des complexes qui, au lieu de précipiter, restent solubles dans le combustible.

On a suggéré d'utiliser divers autres additifs dans les combustibles diesel en vue de réduire les émissions particulaires. On retiendra notamment les brevets US 2 962 454, 3 410 670, 3 413 102, 3 539 312 et 3 499 742 qui décrivent des agents supprimant les fumées susceptibles d'être employés dans les combustibles diesel. Le brevet US 4 207 078 décrit un procédé de réduction du noir de fumée et des particules de matières visibles dans les gaz d'échappement des moteurs diesel. Ce procédé consiste à introduire dans le combustible diesel un additif constitué d'un mélange d'un composé oxygéné et d'un tricarbonylalkylcyclopentadiénylmanganèse.

Le brevet US 4 222 746 décrit un autre groupe de composés permettant de réduire le noir de fumée et les particules visibles contenus dans les gaz d'échappement des moteurs diesel à combustion interne. Selon ce brevet, il est possible de réduire les émissions de noir de fumée et de particules visibles en ajoutant de la cire au combustible diesel qui s'oxyde en même temps qu'un composé organo-métallique, soluble dans le combustible, tel que des sels de tricarbonylalkylcyclopentadiénylmanganèse.

Sous la pression des problèmes économiques, réglementaires et écologiques, on a développé des promoteurs de combustion pour améliorer l'efficacité de la combustion des hydrocarbures contenus dans le combustible diesel. Les promoteurs de combustion favorisent la combustion des hydrocarbures pendant le fonctionnement du moteur diesel.

Selon le brevet US 4 522 631, on a ajouté, comme promoteurs de combustion au combustible diesel, des composés solubles d'octoate de terre rare de formule :



Les octoates de cérium ont tendance, toutefois, à contribuer à la formation de précipité et de boue dans les combustibles.

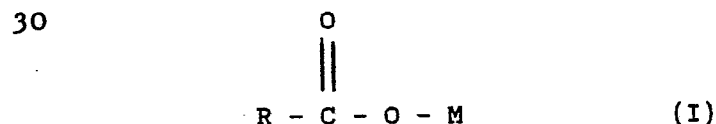
10 L'un des objectifs de la présente invention est de fournir des composés permettant de stabiliser le combustible diesel et de prévenir efficacement l'encrassage du moteur diesel en réduisant l'accumulation de boue dans le combustible diesel.

15 La présente invention a un autre objectif qui est de proposer un procédé permettant de réduire la précipitation des particules dans le combustible diesel pendant le stockage d'une durée relativement longue.

20 La présente invention a également pour objectif de fournir un procédé permettant de maintenir différents additifs du combustible diesel en solution durant le stockage de façon à ce qu'ils remplissent leur fonction durant le stockage et la combustion.

La présente invention a encore pour objectif de fournir un procédé permettant de réduire, de manière importante, les précipitations dans les combustibles diesel mettant en oeuvre certains composés de terres rares.

25 La présente invention concerne un additif de stabilisation des combustibles diesel permettant de réduire, de manière importante, la précipitation et la formation de boue durant le stockage et le transport caractérisé par le fait qu'il est constitué par composé organométallique de terre rare répondant à la formule suivante :



35 dans laquelle M représente un ou plusieurs éléments de terres rares choisis dans le groupe comprenant l'yttrium, le lanthane, le praséodyme, le néodyme, le samarium, l'euprium, le gadolinium, le terbium,

le dysprosium, l'holmium, l'erbium, le prométhium le thulium, l'ytterbium et le lutétium et R un groupe hydrocarboné ayant de 3 à 25 atomes de carbone.

Comme indiqué dans la formule (I), lesdits composés contiennent des groupes carboxyle liés à l'élément terre rare par un atome d'oxygène.

Le lanthanide le plus abondant, à savoir le cérium, ne figure pas dans ce groupe. En effet, il est remarquable et surprenant de constater que les composés du cérium ne marchent pas dans le cadre du procédé selon la présente invention. Il est probable que les composés du cérium ont un comportement différent dû à la facilité avec laquelle le cérium passe à l'état tétravalent qui semble responsable de sa réactivité vis-à-vis de certains composants du combustible.

Les composés préférés de la présente invention répondent à la formule (I) dans laquelle M représente l'yttrium, le lanthane, le praséodyme, le néodyme, le samarium, l'euporium, le gadolinium ou leurs mélanges, qui peuvent contenir des traces des autres lanthanides trivalents tels que terbium, dysprosium, holmium, erbium, prométhium, thulium, ytterbium et lutétium.

En ce qui concerne le radical R de la formule (I), R est un groupe hydrocarboné contenant environ de 3 à 25 atomes de carbone.

R peut représenter un radical hydrocarboné aliphatique linéaire ou ramifié, cycloaliphatique, saturé ou insaturé ; un radical aromatique monocyclique ou polycyclique, ces radicaux pouvant former entre eux des systèmes orthocondensés ou ortho et péricondensés ; un radical hétérocyclique, saturé, insaturé ou aromatique, monocyclique ou polycyclique comportant au moins un des hétéroatomes O, N et S.

Le radical R représente plus spécifiquement un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 3 à 25 atomes de carbone, un radical alicyclique ayant de 5 à 8 atomes de carbone dans le cycle, un radical aryle tel que phényle, un radical alkylaryle comportant de 1 à 4 atomes de carbone dans le substituant tels que toyles, xylyles, un radical aromatique polycyclique ayant de 10 à 14 atomes de carbone, tel que le radical naphtyle, un radical hétérocyclique compor-

tant au moins un des hétéroatomes O, N et S et contenant de 5 à 10 atomes dans le cycle tel que, par exemple, un radical furanyle, furométhyle, pyridyle, picolyle, indolinyle, etc...

5 Le radical R peut être porteur de groupements substituants tels que, par exemple, des groupes hydroxyle, des radicaux alkyloxy ayant, de préférence, de 1 à 3 atomes de carbone ou des atomes d'halogène, notamment le chlore.

10 Les groupes carboxyliques typiques qui rendent l'élément terre rare soluble dans le combustible diesel sont, par exemple, l'éthyl-2 hexoate (appelé octoate), le naphténate, le néodécanoate, le butyrate, l'hydroxystéarate et autres groupes similaires.

15 Un mode de mise en oeuvre de l'additif de l'invention consiste à l'ajouter aux combustibles diesel, de préférence sous la forme d'un concentré soluble dans ledit combustible diesel. Cependant, on peut l'ajouter selon tout procédé connu de l'homme de l'art.

20 Les additifs à base de terres rares, destinés aux combustibles diesel, doivent être solubles dans le combustible diesel dans les limites de la concentration recherchée. La quantité d'élément terre rare contenue dans le combustible diesel peut varier entre environ 5 et environ 500 ppm. La quantité d'élément de terre rare est, de préférence, comprise entre environ 5 et 150 ppm.

25 Les exemples suivants illustrent les additifs selon la présente invention. Il va de soi qu'ils servent non pas à limiter, mais à illustrer tout simplement la portée de la présente invention. Le test accéléré de stabilité qui a été adopté est l'un des nombreux moyens de mettre en évidence l'effet des additifs à base de terres rares sur la stabilité du combustible diesel.

30 Exemples 1 - 12

Tous les exemples ont été réalisés dans des conditions rigoureusement identiques. Chaque exemple représente un groupe de tests effectués le même jour.

35 On filtre 350 cm³ de combustible diesel que l'on met dans un flacon en pyrex de 1 l confectionné à cet effet. On y introduit une

quantité d'additif correspondant à ce qui est indiqué dans le Tableau (I), colonne intitulée "Concentration de l'additif". Cette concentration est exprimée en poids d'élément terre rare. Les additifs particuliers mis en oeuvre dans chacun des tests sont indiqués dans le Tableau (I), colonne intitulée "Additif". On purge le flacon à l'oxygène, on le bouche et on le chauffe pendant 16 heures à 100°C en l'absence de lumière.

Après refroidissement, on filtre chaque échantillon sur un filtre Millipore, on lave le flacon quatre fois à l'hexane et on sèche le filtrat. On note le poids du précipité séché. Ensuite, on lave le flacon trois fois avec un "mélange de trois solvants" (toluène, méthanol et acétone) pour dissoudre les gommes et on évapore les liquides de lavage. On note, à part, le poids des gommes retenues par le mélange de trois solvants. Le chiffre qui apparaît dans le Tableau (I) sous la rubrique "mg de sédiment/100 cm³ de combustible" représente le poids total de précipité et de gommes par 100 cm³ de combustible diesel.

Dans les exemples 9-12, on compare des stabilisants du commerce avec les stabilisants à base de terres rares employés selon le procédé de la présente invention.

- Stabilisant A du commerce : Lubrizol OS n° 10371 A
- " B " " : Lubrizol OS n° 6830
- " C " " : Lubrizol OS n° 42789 A

Les tests ont été effectués avec des échantillons de combustible diesel provenant de quatre sources différentes. Trois de ces échantillons ont été spécialement sélectionnés pour leur faible stabilité au stockage, en raison de leurs compositions qui ont tendance à précipiter en cours de stockage. Le quatrième échantillon est un combustible diesel du commerce.

D'un test à l'autre, effectué un jour donné, l'échantillon de combustible a tendance à évoluer dans le temps étant donné qu'il se forme un dépôt dans le récipient. C'est la raison pour laquelle l'échantillon de combustible devient de plus en plus propre et forme de moins en moins de dépôt à chaque date de test. On ne peut donc comparer que les valeurs correspondant à un exemple donné.

Les échantillons sont désignés par le nom abrégé de l'élément, à l'exception des échantillons portant la mention "TR" qui représente un mélange d'éléments de terres rares, cérium, praséodyme et néodyme.

Tous les dérivés du cérium présentent une réactivité élevée et forment des dépôts nettement supérieurs à ceux de l'essai témoin. Il est surprenant de constater que l'emploi de lanthane, praséodyme, néodyme et autres complexes organométalliques de terres rares précités réduit le dépôt et change apparemment la nature du dépôt comme le montre la couleur du dépôt

TABLEAU I

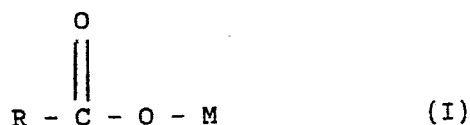
Exemple	Additif	Concentration de l'additif	mg sédiment/ 100 cm ³ de combustible	Couleur du sédiment
1	Témoin (sans additif)		3,4	noir
	Néodécanoate Ce	100 ppm	33,0	brun
	Octoate Ce	100 ppm	36,0	brun
	Octoate TR	100 ppm	8,3	brun
	Octoate Nd	100 ppm	2,0	blanc sale
	Octoate La	100 ppm	1,4	blanc sale
	Ni (Organosoluble)	100 ppm	9,4	gris
	Co (Organosoluble)	100 ppm	10,6	brun foncé
	Cu (Organosoluble)	100 ppm	24,9	brun foncé
	Fe (Organosoluble)	100 ppm	10,9	brun foncé
2	Témoin (sans additif)		2,0	noir
	Acétylacétonate Ce	100 ppm	34,0	brun
	Néodécanoate TR	100 ppm	26,0	brun
	Octoate Ce	100 ppm	18,0	brun
	Naphténate Ce	100 ppm	23,7	brun
	Octoate La	100 ppm	2,9	blanc sale
3	Témoin (sans additif)		4,3	noir
	Octoate Ce	100 ppm	29,7	brun
	Octoate La	100 ppm	0,7	beige
4	Témoin (sans additif)		4,1	noir
	Octoate Pr + Nd	100 ppm	0,6	beige
	Octoate Pr + Nd + 5 % Octoate Ce	100 ppm	2,5	brunâtre
	Octoate La	100 ppm	0,4	beige
5	Témoin (sans additif)		4,3	noir
	Octoate Ce	100 ppm	21,3	brun
	Octoate La	100 ppm	1,2	blanc sale
	Octoate La + 10 % Octoate Ce	100 ppm	5,7	brun

TABLEAU I (suite)

5	6	Témoin (sans additif)	100 ppm	4,3	noir
		Octoate Ce	100 ppm	29,7	brun
		Octoate La	100 ppm	0,7	beige
		Octoate Pr, Nd, Sm et Eu	100 ppm	0,5	beige
10	7	Témoin (sans additif)		4,1	noir
		Octoate Pr, Nd, Eu et + 5 % Octoate Ce	100 ppm	2,5	brunâtre
		Octoate Pr, Nd et Eu	100 ppm	0,6	beige
		Octoate La	100 ppm	0,4	beige
15	8	Témoin (sans additif)		7,7	noir
		Stabilisant A du commerce	134 ppm	3,0	blanc sale
		Octoate La	100 ppm	3,9	blanc sale
20	9	Témoin (sans additif)		8,9	noir
		Stabilisant B du commerce	62 ppm	6,6	noir
		Octoate La	50 ppm	3,6	beige
25	10	Témoin (sans additif)		9,4	noir
		Stabilisant C du commerce	35 ppm	7,1	noir
		Octoate La	30 ppm	3,0	beige
	11	Témoin (sans additif)		8,3	noir
		Stabilisant A du commerce	67 ppm	2,4	gris
		Octoate La	20 ppm	3,2	brun clair
	12	Témoin (sans additif)		1,31	brun
		Stabilisant A du commerce	13.4 ppm	0,63	brun
		Octoate Nd	14 ppm	0,38	clair (couleur indé-
					terminée)
		Octoate Pr	15.5 ppm	0,34	blanc sale
		Octoate Y	15 ppm	0,50	blanc sale

Revendications

1. Additif de stabilisation de combustibles diesel caractérisé par le fait qu'il est constitué par un composé organométallique de terre rare répondant à la formule suivante :



dans laquelle M représente un ou plusieurs éléments de terres rares choisis dans le groupe comprenant l'yttrium, le lanthane, le praséodyme, le néodyme, le samarium, l'euporium, le gadolinium, le terbium, le dysprosium, l'holmium, l'erbium, le prométhium, le thulium, l'ytterbium et le lutétium et R un groupe hydrocarboné ayant de 3 à 25 atomes de carbone.

2. Additif selon la revendication 1 caractérisé par le fait que M représente un ou plusieurs éléments terres rares choisis dans le groupe comprenant l'yttrium, le lanthane, le praséodyme, le néodyme, le samarium, l'euporium et le gadolinium.

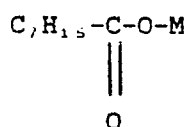
3. Additif selon l'une des revendications 1 et 2 caractérisé par le fait que R représente un radical hydrocarboné aliphatique linéaire ou ramifié, cycloaliphatique, saturé ou insaturé ; un radical aromatique monocyclique ou polycyclique, ces radicaux pouvant former entre eux des systèmes orthocondensés ou ortho et péricondensés ; un radical hétérocyclique, saturé, insaturé ou aromatique, monocyclique ou polycyclique comportant au moins un des hétéroatomes O, N et S.

4. Additif selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé par le fait que R représente un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 3 à 25 atomes de carbone, un radical alicyclique ayant de 5 à 8 atomes de carbone dans le cycle, un radical aryle, un radical alkyl-aryle comportant de 1 à 4 atomes de carbone dans le substituant, un radical aromatique polycyclique ayant de 10 à 14 atomes de carbone, un radical hétérocyclique comportant au moins un des hétéroatomes O, N et S et contenant de 5 à 10 atomes dans le cycle.

5. Additif selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé par le fait que R est substitué par un groupe hydroxyle, un radical alkyloxy ayant de 1 à 3 atomes de carbone, un atome d'halogène.

6. Additif selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisé par le fait que le composé organométallique de terre rare répondant à la formule (I) est un octoate, un naphténate, un néodécanoate, un butyrate, un hydroxystéarate.

7. Additif selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisé par le fait que composé de formule (I) est un composé de formule :



8. Procédé de stabilisation des combustibles diesel caractérisé par le fait qu'il consiste à ajouter, dans le combustible diesel, un composé organométallique de terre rare décrit dans l'une des revendications 1 à 7.

9. Procédé selon la revendication 8 caractérisé par le fait que l'on ajoute au combustible diesel, ledit composé organométallique de terre rare en une quantité telle que la concentration de l'élément terre rare dans ledit combustible diesel soit comprise entre environ 5 et environ 500 ppm.

10. Procédé selon la revendication 9 caractérisé par le fait que ladite concentration est comprise entre environ 5 et environ 150 ppm.

11. Procédé selon l'une des revendications 8 à 10 caractérisé par le fait que l'on ajoute au combustible diesel, ledit composé organométallique de terre rare sous forme de concentré soluble dans ledit combustible diesel.

12. Procédé selon l'une des revendications 8 à 11 caractérisé par le fait qu'il consiste à réduire de manière importante la précipitation dans ledit combustible diesel maintenu dans des conditions de stockage équivalentes à un maintien dudit combustible à une température de 100°C, en présence d'oxygène, pendant au moins 16 heures.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0261002

Numero de la demande

EP 87 40 1481

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	EP-A-0 087 073 (RUHRCHEMIE AG) * En entier *	1,2,6,8 -11	C 10 L 1/18
Y	----	3,4,7	
Y,D	US-A-4 522 631 (A.M. MOURAO) * Revendications 1,2,6 *	4,7	
Y	FR-A-2 359 192 (GAMLEN NAINTRE) * Revendications 4,5 *	3,4	
A	US-A-2 658 823 (H.J. ANDRESS) * Page 1, colonne 1, lignes 39-46; colonne 2, lignes 50-55; page 2, colonne 3, lignes 1-8,30-50 *	8,12	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			C 10 L 1/00
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 16-11-1987	Examineur HILGENGA K.J.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES 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 T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			