



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 260**

51 Int. Cl.:
C01B 21/064 (2006.01)
C04B 35/583 (2006.01)
C08K 3/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05257195 .7**
96 Fecha de presentación : **23.11.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1676812**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.07.2006**

54 Título: **Proceso para producir nitruro de boro.**

30 Prioridad: **28.12.2004 US 639714 P**
03.11.2005 US 266157

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.09.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.09.2011

73 Titular/es: **GENERAL ELECTRIC COMPANY**
1 River Road
Schenectady, New York 12345, US

72 Inventor/es: **Pultz, Donald William Jr.;**
Raman, Chandrashekar;
Maniccia, Laurence y
Murugaiah, Anand

74 Agente: **García-Cabrerizo y del Santo, Pedro María**

ES 2 365 260 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso para producir nitruro de boro.

La invención se refiere en general a un proceso para producir nitruro de boro hexagonal usando un material dopante para un producto de nitruro de boro de gran pureza, en el que el lavado/lixiviación del producto de reacción es opcional.

El nitruro de boro es un material térmicamente estable, altamente refractario cuya importancia comercial va en aumento. Típicamente, el nitruro de boro se produce mediante procesos en los que se utiliza ácido bórico como fuente de boro de las composiciones de la reacción. Los procesos sugeridos para producir nitruro de boro a partir de ácido bórico se describen en las Patentes de Estados Unidos N° 2.922.699; 3.241.918; y 3.261.667 así como en las Patentes Británicas N° 874.166; 874.165; y 1.241.206. La Publicación de Patente JP N° 06-040713 describe un proceso para producir nitruro de boro a partir de colemanita.

En estos procesos de la técnica anterior para preparar nitruro de boro, el material de partida de borato que contiene compuestos de metales alcalinos/alcalinotérreos, particularmente compuestos de sodio y de calcio, cuando se purgan con amoníaco a temperaturas de 1200°C o más, forman nitruro de boro más sub-productos que requieren etapas de lavado/tratamientos adicionales para recuperar nitruro de boro de gran pureza. Algunos de los sub-productos son diversas formas de borato de calcio, que se retiran del nitruro de boro lixiviando con ácido clorhídrico. Otros procesos usan un lavado con agua desionizada para purificar el nitruro de boro. La Patente de Estados Unidos N° 3.415.625 describe un proceso continuo o por lotes para un producto de nitruro de boro de gran pureza después de una etapa de lavado/tratamiento.

La Patente de Estados Unidos N° 4.045.186 describe el uso de Li_3N para reaccionar con nitruro de boro de pequeño tamaño de partículas para la posterior recristalización de nitruro de boro hexagonal cristalino de mayor tamaño a partir de la mezcla a temperaturas elevadas de más de 1100°C. La publicación de Patente China N° CN1539729A describe un proceso para preparar nitruro de boro a partir de éter de trifluoruro de boro y nitruro de litio mediante un método de síntesis con calor y disolvente. La Publicación de Patente Alemana N° DE4108367C1 describe un proceso para preparar nitruro de boro principalmente con una estructura hexagonal que comprende hacer reaccionar a una suspensión de nitruro de litio (en éter dialquílico (2-6C) anhidro) con un exceso de eterato de trifluoroborano de dialquilo (1-6C) (pref. eterato de dibutilo) con agitación, a 20-230°C durante 2-24 horas.

La Patente de Estados Unidos N° 3.189.412 describe un método para fabricar nitruro de boro calentando una mezcla de carbono y óxido bórico a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 1200°C a 1600°C en presencia de nitrógeno o gas que proporciona nitrógeno y en presencia del 1 - 10% en peso de dicha mezcla de un catalizador que puede estar representado, entre otros, por carbonato de litio.

El documento EP-A-0 918 039 describe un proceso para producir nitruro de boro hexagonal caracterizado por mezclar un carbonato, sulfato o nitrato de un metal alcalino o metal alcalinotérreo con un compuesto que contiene boro tal como ácidos bóricos, óxidos de boro y un compuesto que contiene nitrógeno tal como melamina o urea, y calentar la mezcla en una atmósfera de gas no oxidante a 1000 - 1500°C.

Además del requisito de lavado y antes de la etapa de lavado, los procesos de la técnica anterior típicamente requieren una estrategia de dos etapas para preparar cristales de nitruro de boro. La primera etapa es una etapa de calcinación, en la que los reactivos se calientan a una temperatura de hasta 1100°C, formando un nitruro de boro que no reaccionó completamente en la forma "turboestrática". En la segunda etapa de sinterización, el nitruro de boro turboestrático se calienta a una temperatura de 1500 a 2300°C para controlar la cristalinidad y la pureza del producto de nitruro de boro final.

La invención se refiere a un proceso para preparar nitruro de boro de alta pureza y buen rendimiento en el que el lavado/lixiviación del producto de reacción es opcional. Adicionalmente, en el proceso de la invención, las etapas de calcinación y sinterización se combinan en una única etapa de cocción, en la que las impurezas de borato de metal se eliminan por vaporización formando cristales de nitruro de boro de gran pureza.

SUMARIO DE LA INVENCION

La invención se refiere a un proceso para producir un compuesto de nitruro de boro hexagonal (hBN) policristalino de gran pureza y gran conductividad térmica haciendo reaccionar a ácido bórico como compuesto de boro que contiene oxígeno con melamina como fuente que contiene nitrógeno en presencia de nitrato de litio como dopante a una temperatura de al menos 1000°C durante al menos una hora, en el que el dopante es un compuesto que contiene metal que forma un borato de metal con una temperatura de vaporización que es menor que la temperatura de procesamiento más alta.

Finalmente, la invención se refiere a un proceso para producir un compuesto de nitruro de boro hexagonal en presencia de nitrato de litio como dopante, y en el que la temperatura de procesamiento varía entre 1000 y 2300°C.

Como se usa en este documento, puede aplicarse un lenguaje aproximado para modificar cualquier representación

cuantitativa que pueda variar sin dar como resultado un cambio en la función básica con la que está relacionada. Por consiguiente, un valor modificado mediante un término o términos, tales como “aproximadamente” y “sustancialmente” puede no estar limitado al valor preciso especificado, en algunos casos.

5 La expresión “temperatura de procesamiento” puede usarse de forma intercambiable con la expresión “temperatura del proceso”, que se refiere a la temperatura en el equipo/etapa en el proceso para preparar hBN en la invención.

La expresión “temperatura de procesamiento más alta” o “temperatura del proceso más alta” se refiere a la temperatura del proceso más alta según lo medido en las etapas y/o con el equipo usado en el proceso de preparación de hBN en la invención.

10 Como se usa en este documento, la conductividad térmica del nitruro de boro se refiere a la conductividad térmica de una muestra preparada a partir de una mezcla del 40% en volumen de hBN (aproximadamente el 60% en peso) en resina de silicona Sylgard 184[®] y agente de curado Sylgard 184[®], ambos disponibles en el mercado de Dow Coming Corp, usando un analizador térmico constante Hot Disk disponible en el mercado. Un ejemplo ilustrativo es una mezcla de 10,0 g de material de BN en 6,24 g de resina de silicona Sylgard 184[®] y 0,62 g de agente de curado Sylgard 184. Después de mezclarlas, se deja curar a las muestras y se preparan almohadillas de la muestra, y se mide la conductividad térmica. Los datos de Gage R&R para ensayar la conductividad térmica mostraron que estos resultados tienen una precisión de +/- 0,5 W/mK.

15 Materias primas para su uso en el proceso de la invención. Generalmente en procesos para producir nitruro de boro, se usan ácido bórico y melamina como materiales de partida, que reaccionan para formar un compuesto en el que coexisten un átomo de boro y un átomo de nitrógeno. La presente invención se refiere a un proceso para producir nitruro de boro de gran pureza, en el que se mezcla nitrato de litio con ácido bórico y melamina en una reacción a una temperatura elevada. El borato de metal formado durante la reacción a partir de litio se vaporiza, y por lo tanto no se requiere su eliminación por lixiviado o lavado.

20 De acuerdo con la presente invención, se usa nitrato de litio como material dopante para la mezcla de partida, formando compuestos de borato que se evaporan a temperaturas por debajo de la temperatura de procesamiento más alta de 1800°C, haciendo que la etapa final de lavado/lixiviado para retirar impurezas del producto de reacción de nitruro de boro sea una etapa opcional.

25 De acuerdo con la presente invención, el material de partida comprende del 30 al 55% en peso de ácido bórico, del 40 al 50% en peso de melamina, y del 1 al 5% en peso de material dopante que contiene litio. En otra realización, el material de partida comprende el 52,5% en peso de ácido bórico, el 44,5% en peso de melamina, y el 3% en peso de nitrato de litio.

30 Etapas del Proceso: El proceso para preparar hBN de la invención puede realizarse como un proceso por lotes, o como un proceso continuo, que incluye las siguientes etapas del proceso.

Mezclado/combinación. En la etapa inicial, los materiales de partida que incluyen el dopante se mezclan o se combinan de otro modo conjuntamente en estado seco en un equipo adecuado tal como un mezclador.

35 Etapas de precalentamiento/secado opcional: En una realización de la invención y después de la etapa de mezclado combinación, el material de partida se seca a temperaturas de aproximadamente 100 a 400°C de 0,5 a 15 horas para eliminar cualquier humedad en los reactivos y crear porosidad entre las materias primas, formando agregados de materiales en forma de pepitas, pedazos gruesos, o gránulos.

40 En una realización, el secado se realiza a una temperatura de 150 a 250°C. La operación de secado puede realizarse en aire, o en una atmósfera de nitrógeno o de amoníaco. El tiempo de secado depende de la temperatura de secado y también de si la etapa de secado se realiza en una atmósfera estática, o con aire o gas circulante. En una realización, el tiempo de secado varía entre 4 horas a 200°C y 15 horas a 150°C en un entorno estático. En otra realización más, el material de partida se seca a 250°C durante 3 horas.

45 En una realización, los reactivos y el dopante están contenidos en un recipiente/cápsula, y se colocan en un horno a alta temperatura (un horno de empuje o un horno rotatorio) hasta 1000°C durante hasta 2 horas. En esta etapa de precalentamiento, la evolución de los gases está controlada por un contraflujo de nitrógeno que dirige a los gases evolucionados hacia la entrada del horno.

50 Trituración opcional de los precursores: En una realización, después de la etapa de mezclado/combinación o después de la etapa de secado, las materias primas de partida se trituran o se rompen en pequeños pedazos que puede densificarse más tarde, usando un equipo convencional tal como molinos de rodillos, molinos batidores de martillos cruzados, discos rotatorios y similares. En una realización, los materiales triturados se rompen en pedazos que pesan entre 10 mg y 10 g cada una. En otra realización más, los materiales se rompen en pedazos que pesan aproximadamente 0,2 g cada una.

55 Opcionalmente después de la etapa de trituración y cuando la fuente de boro es un compuesto de borato de metal alcalino o alcalinotérreo tal como ulexita, el material triturado se mezcla con sílice. El calcio en la ulexita reacciona

con la sílice para producir silicato de calcio, limitando la formación de $3\text{CaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$, que, en caso contrario, podría formarse, dando de este modo un alto rendimiento de BN en la reacción final. En una realización, la cantidad total de sílice respecto a ulexita se mantiene en una proporción molar de SiO_2/CaO de menos de 0,5. En una segunda realización, la proporción molar se mantiene en un índice de menos de 1,0.

5 Etapa de precalentamiento y densificación ("Formación de píldoras") opcional: En una realización, después de la etapa de mezclado/combinación, los precursores mezclados se secan/trituran y se densifican usando un proceso conocido en la técnica como formación de comprimidos, briqueteado, extrusión, formación de píldoras y compactación, entre otros. En esta etapa, la mezcla triturada se densifica en gránulos que pesan de 0,1 g a 200 g cada uno. En una realización, los gránulos tienen un peso promedio de ~10 g. En una segunda realización, la
10 mezcla triturada se densifica en gránulos con un peso promedio de aproximadamente 2 g.

En una realización, las etapas de densificación/formación de gránulos se realizan en una etapa de extrusión, en la que las materias primas incluyendo el dopante y la sílice opcional se introducen en una extrusora de doble tornillo o un equipo similar con un aglutinante, tal como alcohol polivinílico; tensioactivos no iónicos a base de polioxietileno; sales de ácido policarboxílico tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido bórico y ácido maleico; polioxazolininas tales como poli(2-etil-2-oxazolina); ácido esteárico; N,N'-etilenebisestearamida; compuestos de sorbitán tales como monoestearato de sorbitán; y similares. El material se seca y se somete a formación de gránulos posteriormente hasta que sale de la extrusora.
15

Los gránulos que salieron pueden introducirse en un proceso continuo directamente en el recipiente de reacción para la siguiente etapa, o en otra realización más, procesarse a través de un horno de 200°C para un secado adicional antes de introducirlos en el recipiente de reacción, en el que se forma el nitruro de boro de gran pureza de la invención.
20

Etapa de calcinación y tratamiento térmico combinados: En la siguiente etapa, los gránulos se cuecen en una atmósfera de nitrógeno en una cámara de reacción, en la que la cámara se calienta desde temperatura ambiente a una velocidad de 20 a 1200°C por hora hasta una temperatura elevada de 1200 a 2300°C. La temperatura del proceso se mantiene a continuación durante aproximadamente de 1 a 30 horas, en la que la purga de nitrógeno se mantiene a una velocidad suficiente para mantener un entorno no oxidante.
25

En una realización, los gránulos se mantienen en amoníaco mientras se cuecen a de 1200 a 1600°C durante de 2 a 12 horas. En una segunda realización, los gránulos se cuecen a 1400°C durante aproximadamente 4 horas. En una tercera realización, los gránulos se cuecen a una temperatura de 1800°C desde temperatura ambiente a una velocidad de 500°C por hora. La temperatura se mantiene a continuación a 1800°C durante 5 horas, en la que se mantiene una purga de nitrógeno.
30

En otra realización más, la reacción se realiza a una temperatura del proceso superior a 2000°C para alcanzar una alta velocidad de reacción, usando por ejemplo, un horno de chorro de plasma. En otra realización más, la atmósfera de nitrógeno es una mezcla de amoníaco y un gas inerte.
35

Las etapas descritas anteriormente pueden realizarse como un proceso por lotes con lo cual los gránulos sueltos se introducen en una cámara de reacción para la cocción. En otra realización, las etapas se realizan como parte de un proceso continuo, en el que los gránulos se introducen de forma continua en un recipiente de reacción. En una realización de un proceso continuo, el recipiente de reacción se hace pasar a través del ensamblaje de horno mediante un mecanismo de introducción forzada en el que a medida que cada contenedor recipiente se introduce en el ensamblaje de horno, cada contenedor recipiente anterior se mueve una longitud de contenedor a través del horno.
40

Debe observarse que, en el proceso de la invención, los gránulos que contienen los reactivos y dopantes se cuecen en una única etapa a una temperatura de procesamiento elevada formando cristales de BN, en oposición a los procesos de la técnica anterior en los que se requiere un proceso de dos etapas.
45

El producto final de la etapa única de calcinación y tratamiento térmico combinados en este documento (en oposición a las 2 etapas de la técnica anterior) es un producto de gran cristalinidad con una gran pureza de al menos el 99% nitruro de boro. En una realización, el producto de BN tiene una pureza de al menos el 99,5% de pureza.
50

Como se usa en este documento, un producto de BN de gran cristalinidad se refiere a un producto de tacto uniforme, suave que tiene una pureza de al menos el 90% de nitruro de boro así como generalmente más del 99% de pureza. El grado de cristalinidad se refiere al grado de suavidad del "tacto" durante la fricción, en oposición a un tacto áspero, terroso para un material poco cristalino (como se obtiene después de la 1ª etapa del proceso de 2 etapas de la técnica anterior, en el que el nitruro de boro turboestrático se forma en la etapa de calcinación de hasta 1100°C).
55

Etapa de molienda opcional: Finalmente, el producto de reacción de gránulos cocidos se enfría opcionalmente a temperatura antes de molerlo mediante un proceso de molienda en molino de chorro, a un producto de nitruro de boro de gran pureza en forma de laminillas de entre 0,1 y 60 micrómetros de tamaño. En una realización, el producto de reacción se muele en polvo que tiene un tamaño de partícula promedio de 1 a 5 micrómetros. El tamaño es

nominal, dado que cada partícula no es de dicho tamaño, sino un conglomerado de cristalitos poco unidos, ultrafinos y submicrométricos.

En otra realización más de la invención, el polvo de nitruro de boro se tritura y se criba para producir aglomerados de malla 40 a malla 325, materiales que pueden usarse en aplicaciones térmicas.

5 Se observa que el producto de reacción de la invención es considerablemente más puro que el nitruro de boro del proceso no dopado de la técnica anterior. Como se ha indicado anteriormente, se sospecha que las impurezas de borato de metal se eliminan por vaporización a temperaturas relativamente bajas, para un producto de nitruro de boro de gran pureza.

10 Otras etapas opcionales posteriores al tratamiento: Como se indica, el producto de nitruro de boro del proceso de la invención es de gran pureza de modo que el lavado/lixiviación con ácido no es necesario. Sin embargo, en una realización de la invención y como una etapa opcional para un producto de nitruro de boro de pureza excepcional, el producto se somete opcionalmente a un tratamiento de lavado. En una realización, el producto final de BN se lava con un disolvente tal como metanol o una solución acuosa de ácido nítrico al 1%, para producir un fino polvo blanco de nitruro de boro cristalino de gran pureza.

15 En otra realización de la invención, el producto de BN de la invención se trata térmicamente o se sinteriza adicionalmente a de 1700 a 2100°C en una atmósfera de gas no oxidante tal como nitrógeno, amoníaco o argón. Este tratamiento da como resultado el avance de la cristalización, para un producto de BN de cristalinidad y pureza mejoradas y conductividad térmica de al menos 0,3 W/mK. En una realización de la invención, el polvo de BN tiene una conductividad térmica en el intervalo de 3 a 15 W/mK.

20 Ejemplos 1 - 4: Se preparan cuatro muestras que contienen melamina y ácido bórico en una proporción en peso de 23:27. El ejemplo 1 contiene solamente melamina y ácido bórico; el ejemplo 2 contiene una cantidad adicional del 1,5% en peso de nitrato de litio; el ejemplo 3 tiene el 3,0% en peso de nitrato de litio; y el ejemplo 4 tiene el 5,0% en peso de nitrato de litio. Todas las muestras se secan a 275°C durante una noche. El material secado se prensa a continuación en píldoras cilíndricas y se cuece en nitrógeno a una velocidad de 500°C por hora de temperatura ambiente a 1800°C y se mantiene durante 3 horas. Las píldoras preparadas a partir de los cuatro ejemplos se pesan y se muelen con un molino de bolas para analizarlas. Se preparan almohadillas de muestra y se mide su conductividad térmica.

Los resultados para la conductividad térmica ("CT") y los rendimientos totales computados para los ejemplos se dan en la tabla a continuación.

30 Tabla

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
% de dopante	0,0%	1,5%	3,0%	5,0%
CT (W/mK)	1,8	1,5	7,2	7,1
Rendimiento (%)	19,3	20,0	19,9	18,2

35 Los productos de nitruro de boro preparados a partir del proceso de la invención muestran una mayor conductividad térmica que el producto de la técnica anterior, es decir, que tienen una conductividad térmica de al menos 1,5 W/mK. La conductividad térmica, en cierto modo, puede usarse como una indicación de la pureza de la sustancia de nitruro de boro (BN). Si el producto de BN contiene impurezas tales como compuestos de borato u oxígeno, la conductividad térmica se verá afectada negativamente.

40 Esta descripción escrita usa ejemplos para describir la invención, incluyendo el mejor modo, y también para permitir a cualquier experto en la materia realizar y usar la invención. El alcance patentable de la invención está definido por las reivindicaciones, y puede incluir otros ejemplos que se les ocurran a los expertos en la materia. Se pretende que dichos otros ejemplos estén dentro del alcance de las reivindicaciones si tienen elementos estructurales que no difieran del lenguaje literal de las reivindicaciones, o si incluyen elementos estructurales equivalentes con diferencias insustanciales respecto al lenguaje literal de las reivindicaciones.

Para completar la información, la presente invención se refiere a un proceso para producir nitruro de boro hexagonal, que comprende:

45 hacer reaccionar a ácido bórico con melamina en presencia del 1-5% en peso de nitrato de litio a una temperatura de procesamiento de al menos 1000°C durante al menos una hora para formar un compuesto de nitruro de boro hexagonal,

en el que el nitrato de litio forma boratos de metal con una temperatura de vaporización que es menor que la temperatura de procesamiento.

5 la presente invención se refiere, además, al proceso anterior, en el que el compuesto de boro que contiene oxígeno reacciona con la fuente que contiene nitrógeno en presencia del dopante a una temperatura de procesamiento que varía entre 1000 y 2300°C.

la presente invención se refiere, además, al proceso anterior, en el que el ácido bórico reacciona con melamina en presencia de nitrato de litio a una temperatura de procesamiento que varía entre 1000 y 2300°C y durante un periodo de hasta 72 horas.

10 la presente invención se refiere, además, al proceso anterior, en el que la reacción se realiza durante un periodo de hasta 30 horas.

La presente invención se refiere, además, al proceso anterior, en el que dicho proceso es un proceso continuo.

La presente invención se refiere, además, al proceso anterior para producir un compuesto de nitruro de boro hexagonal, proceso que comprende las etapas de:

15 a) formar una mezcla de un compuesto de boro que contiene oxígeno, una fuente que contiene nitrógeno, y un dopante, estando presente el dopante en una cantidad de al menos el 1% en peso del peso total del compuesto de boro que contiene oxígeno y la fuente que contiene nitrógeno;

b) calentar la mezcla a una temperatura de al menos 200°C durante al menos ½ hora para eliminar por secado cualquier humedad en la mezcla;

20 c) someter a la mezcla a una temperatura de procesamiento de al menos 1200°C durante al menos una hora para formar un compuesto de nitruro de boro hexagonal.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir un compuesto de nitruro de boro hexagonal, que comprende:
- 5 hacer reaccionar a del 30 al 55% en peso de ácido bórico con del 40 al 50% en peso de melamina en presencia del 1 al 5% en peso del dopante nitrato de litio a una temperatura de procesamiento de al menos 1000°C durante al menos una hora para formar un compuesto de nitruro de boro hexagonal.
2. El proceso de la reivindicación 1, en el que el ácido bórico reacciona con melamina en presencia del dopante nitrato de litio a una temperatura de procesamiento que varía entre 1000 y 2300°C.
- 10 3. El proceso de la reivindicación 2, en el que el ácido bórico reacciona con melamina en presencia del dopante nitrato de litio a una temperatura de procesamiento que varía entre 1000 y 2300°C y durante un periodo de hasta 72 horas.
4. El proceso de la reivindicación 1, en el que dicho proceso es un proceso continuo.
5. El proceso de la reivindicación 1, proceso que comprende las etapas adicionales de:
- 15 a) formar una mezcla de ácido bórico, melamina y el dopante nitrato de litio, estando presente el dopante en una cantidad de al menos el 3% en peso del peso total de ácido bórico y melamina;
- b) calentar la mezcla a una temperatura de al menos 200°C durante al menos ½ hora para eliminar por secado cualquier humedad en la mezcla;
- y someter a la mezcla a una temperatura de procesamiento de al menos 1200°C durante al menos una hora para formar un compuesto de nitruro de boro hexagonal.

20

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

Esta lista de referencias citadas por el solicitante únicamente es para comodidad del lector. Dicha lista no forma parte del documento de patente Europea. Aunque se ha tenido gran cuidado en la recopilación de las referencias, no se pueden excluir errores u omisiones y la EPO rechaza toda responsabilidad a este respecto.

5 **Documentos de patentes citados en la descripción**

- US 2922699 A [0002]
- US 3241918 A [0002]
- US 3261667 A [0002]
- GB 874166 A [0002]
- GB 874165 A [0002]
- GB 1241206 A [0002]
- JP 6040713 A [0002]
- US 3415625 A [0003]
- US 4045186 A [0004]
- CN 1539729 A [0004]
- DE 4108367 C1 [0004]
- US 3189412 A [0005]
- EP 0918039 A [0006]