



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1012673A3
NUMERO DE DEPOT : 09900333
Classif. Internat. : C07D C08K
Date de délivrance le : 06 Février 2001

Le Ministre des Affaires Economiques,

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 10 Mai 1999 à 10H00 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : SOLVAY (Société Anonyme)
rue du Prince Albert 33, B-1050 BRUXELLES(BELGIQUE)

représenté(e)(s) par : EISCHEN Roland, SOLVAY - Département Prop. Indus., Rue de Ransbeek, 310 - 1120 BRUXELLES.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : NOUVEAUX DERIVES DE 6-AMINO-URACILE, LEUR PREPARATION ET LEUR UTILISATION.

INVENTEUR(S) : Hannecart Etienne, Arboretumlaan 38, B-3080 Tervuren (BE)

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) demandeurs(s).

Bruxelles, le 06 Février 2001
PAR DELEGATION SPECIALE :


L. WUYTS
CONSEILLER

Nouveaux dérivés de 6-amino-uracile, leur préparation et leur utilisation

La présente invention concerne des nouveaux dérivés de 6-amino-uracile, leur préparation et leur utilisation dans la stabilisation de polymères halogénés.

Les polymères halogénés, et plus particulièrement les polymères contenant du chlore (incluant les polymères du chlorure de vinyle), présentent un ensemble
5 de propriétés intéressantes, notamment une inertie chimique, une bonne résistance aux rayons ultraviolets et une excellente résistance mécanique. Toutefois, dans le cadre de certaines utilisations nécessitant une mise en œuvre à l'état fondu telles que la fabrication de profilés ou de tubes, on observe une légère dégradation de la matière qui peut être évitée par l'utilisation de produits
10 stabilisants.

Néanmoins, dans des applications mettant en œuvre ces polymères en couche très épaisse, par exemple de l'ordre de plusieurs dizaines de mm, une dégradation thermique peut apparaître au cœur de la matière par suite des
15 conditions thermiques sévères auxquelles elle est soumise pendant le façonnage de pièces épaisses. De même, des problèmes de stabilité thermique se font jour lorsque l'on façonne en fondu des polymères halogénés de très hauts poids moléculaires (par exemple pour le façonnage d'articles exigeant une tenue mécanique très élevée) et/ou des copolymères dont la stabilité thermique intrinsèque est inférieure à celle de l'homopolymère. Il s'avère donc
20 actuellement souhaitable de disposer de stabilisants thermiques efficaces pour les polymères halogénés.

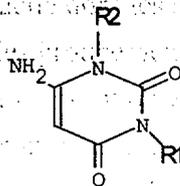
Pour la stabilisation thermique des polymères halogénés, et plus particulièrement des polymères contenant du chlore (incluant les polymères du chlorure de vinyle), on a déjà proposé une multitude de stabilisants thermiques
25 très divers. En pratique, il s'agit le plus souvent de dérivés de métaux lourds tels que des sels de plomb, de calcium et/ou de zinc, de baryum et/ou de cadmium ou encore des dérivés organiques de l'étain. Cependant, les dérivés de métaux lourds présentent l'inconvénient d'être toxiques pour les êtres vivants et d'être néfastes pour l'environnement.

30 D'autres dérivés organiques ont également été décrits comme stabilisants dans des compositions comprenant des polymères halogénés, et plus particulièrement les polymères contenant du chlore (incluant les polymères du

chlorure de vinyle). Le brevet belge BE 687294 décrit l'utilisation de compositions stabilisantes pour des matières plastiques comprenant plusieurs stabilisants dont un dérivé d'uracile. Les dérivés d'uracile sont diversement substitués par des groupements alkyle inférieurs ou par des groupements phényle éventuellement substitués. De même, la demande de brevet EP 768336 décrit des compositions stabilisantes comprenant notamment des composés hétérocycliques uracile ou thiouracile dont les atomes d'azote hétérocycliques sont substitués par exemple par des groupements alkyle comprenant de 1 à 12 atomes de carbone. Ces composés ne sont obtenus qu'au terme d'un procédé de synthèse long et coûteux comprenant plusieurs étapes et qui, de plus, font intervenir des réactifs toxiques. En outre, à l'expérience, il s'est avéré que ces composés de l'art antérieur ne conduisent qu'à une piètre stabilisation des polymères halogénés et plus particulièrement des polymères contenant du chlore (incluant les polymères du chlorure de vinyle).

La présente invention vise à procurer des stabilisants efficaces pour les polymères halogénés et plus particulièrement les polymères contenant du chlore (incluant les polymères du chlorure de vinyle).

A cet effet, l'invention concerne des nouveaux dérivés de 6-amino-uracile répondant à la formule générale I



dans laquelle R1 et R2 représentent indépendamment l'un de l'autre un groupement alkyle linéaire ou ramifié contenant au moins 14 atomes de carbone.

En général, les nouveaux dérivés de 6-amino-uracile répondent à la formule générale I dans laquelle R1 et R2 représentent indépendamment l'un de l'autre un groupement alkyle linéaire ou ramifié contenant au plus 24 atomes de carbone, de préférence au plus 22 atomes de carbone et de manière particulièrement préférée, au plus 20 atomes de carbone.

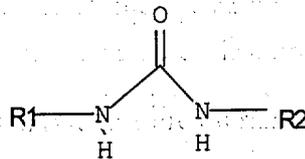
Une classe préférée de nouveaux dérivés de 6-amino-uracile répondent à la formule générale I dans laquelle R1 et R2 représentent indépendamment l'un de l'autre un groupement alkyle linéaire ou ramifié contenant au moins 16 atomes de carbone.

Sont tout particulièrement préférés les nouveaux dérivés de 6-amino-uracile qui répondent à la formule générale I dans laquelle R1 et R2 représentent

l'un et l'autre un groupement alkyle linéaire ou ramifié contenant 18 atomes de carbone.

L'invention concerne également un procédé de préparation de nouveaux dérivés de 6-amino-uracile. A cet effet, l'invention concerne un procédé de préparation de nouveaux dérivés de 6-amino-uracile répondant à la formule générale I tels que définis ci-avant selon lequel une urée N,N'-disubstituée est mise en réaction avec l'acide cyanoacétique et le produit obtenu est ensuite cyclisé en milieu basique.

Par urée N,N'-disubstituée, on entend désigner, aux fins de la présente invention, toute urée disubstituée répondant à la formule II



dans laquelle R1 et R2 sont les mêmes groupements alkyles linéaires ou ramifiés que ceux définis ci-avant pour les dérivés de 6-amino-uracile répondant à la formule I.

Dans le procédé selon l'invention, l'acide cyanoacétique est en général engagé en léger excès molaire par rapport à l'urée N,N'-disubstituée. Cet excès molaire est habituellement inférieur ou égal à un facteur 2. De préférence, cet excès molaire est inférieur ou égal à un facteur 1,5. D'excellents résultats sont obtenus avec un excès molaire inférieur ou égal à un facteur 1,3.

Généralement, la réaction entre l'urée N,N'-disubstituée et l'acide cyanoacétique se déroule dans un solvant organique. Le solvant organique est de préférence un hydrocarbure aliphatique ou aromatique. Parmi les solvants organiques, on peut citer une fraction d'éther de pétrole, le toluène ou les xylènes, un solvant chloré comme le chloroforme ou le tétrachlorure de carbone ou un dérivé d'acide comme l'acétate d'éthyle ou l'anhydride acétique. L'anhydride acétique est particulièrement préféré.

En général, la quantité de solvant engagée n'est pas critique. Toutefois, une solution trop concentrée peut nuire à la bonne dissolution des réactifs en présence et à l'homogénéité de la solution tandis qu'une solution trop diluée peut diminuer la vitesse de la réaction. Une quantité de 30 moles de solvant par mole d'acide cyanoacétique convient généralement bien.

Généralement, la réaction entre l'urée N,N'-disubstituée et l'acide cyanoacétique se déroule à une température légèrement supérieure à la

température ambiante. Cette température est habituellement supérieure ou égale à 30 °C et, de préférence, supérieure ou égale à 50 °C. La température de réaction est généralement inférieure ou égale à 150 °C et, de préférence, inférieure ou égale à 100 °C.

5 Généralement, la durée de la réaction entre l'urée N,N'-disubstituée et l'acide cyanoacétique est fonction de divers paramètres. Habituellement, la transformation des réactifs est suivie par des méthodes chromatographiques ou spectroscopiques. Le plus souvent, la réaction est terminée en moins de 10 heures et de préférence en moins de 5 heures. De manière particulièrement
10 préférée, la réaction est terminée en moins de 2,5 heures.

Généralement, la cyclisation du produit obtenu par la réaction entre l'urée N,N'-disubstituée et l'acide cyanoacétique se fait en milieu basique. Habituellement, la cyclisation du produit obtenu par la réaction entre l'urée N,N'-disubstituée et l'acide cyanoacétique se fait au moyen d'une solution
15 basique comprenant une base et un solvant. Habituellement, la base engagée est une base minérale telle qu'un hydroxyde de métal alcalin ou alcalino-terreux. Parmi ces hydroxydes, on peut citer l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium, l'hydroxyde d'ammonium ou l'hydroxyde de calcium. L'hydroxyde de sodium est particulièrement préféré. Habituellement, le solvant est de l'eau ou
20 un solvant capable de mettre la base en solution. On utilise généralement des alcools à cet effet tels que le méthanol, l'éthanol, le butanol ou le t. butanol. On utilise avantageusement le méthanol. Habituellement, la concentration en base dans la solution basique est supérieure ou égale à 1 mole/litre, de préférence, la concentration en base dans la solution basique est supérieure ou égale à
25 2 moles/litre et avantageusement, elle est supérieure ou égale à 3 moles/litre. La concentration en base dans la solution basique est inférieure ou égale à 10 moles/litre, de préférence, la concentration en base dans la solution basique est inférieure ou égale à 8 moles/litre et avantageusement, cette concentration est inférieure ou égale à 5 moles/litre.

30 Le procédé de préparation des nouveaux dérivés de 6-amino-uracile présente l'avantage de ne nécessiter que peu d'étapes, il est dès lors moins coûteux que les procédés connus et fait intervenir des réactifs peu toxiques.

L'invention concerne également des compositions de polymères halogénés. A cet effet, l'invention concerne des compositions de polymères halogénés
35 comprenant un polymère halogéné et un dérivé de 6-amino-uracile de formule générale I tel que défini ci-avant.

Par polymères halogénés, on entend désigner aux fins de la présente invention, aussi bien les homopolymères que les copolymères de monomères halogénés; notamment les homopolymères de monomères halogénés tels que le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, le fluorure de vinylidène, le fluorure de vinyle, le trifluoroéthylène, le tétrafluoroéthylène, le chlorotrifluoroéthylène, l'hexafluoropropylène; les copolymères que forment ces monomères halogénés entre eux et les copolymères d'un de ces monomères halogénés avec un autre monomère à insaturation éthylénique tels que les oléfines telles que l'éthylène, le propylène et le styrène, les oléfines halogénées, les éthers vinyliques, les esters vinyliques tels que par exemple l'acétate de vinyle ainsi que les esters, nitriles et amides acryliques et les esters, nitriles et amides méthacryliques.

La quantité de dérivé de 6-amino-uracile présent dans la composition dépend, en général, de la nature, du poids moléculaire, ainsi que, le cas échéant, de l'étendue de la dégradation thermique des polymères halogénés que l'on souhaite stabiliser. Le dérivé de 6-amino-uracile est généralement présent dans la composition à raison d'au moins 0,05 partie en poids, de préférence, d'au moins 0,1 partie en poids et de manière particulièrement préférée, d'au moins 0,3 partie en poids pour 100 parties en poids de polymère halogéné. En général, le dérivé de 6-amino-uracile est présent à raison d'au plus 5 parties en poids; de préférence, d'au plus 3 parties en poids et de manière particulièrement préférée d'au plus 1,5 partie en poids pour 100 parties en poids de polymère halogéné.

Le polymère halogéné intervenant dans les compositions selon l'invention est de préférence choisi parmi les polymères contenant du chlore. Par polymère contenant du chlore, on entend désigner aux fins de la présente invention, aussi bien les homopolymères que les copolymères de monomères contenant du chlore, notamment les homopolymères de monomères contenant du chlore tels que le chlorure de vinyle et le chlorure de vinylidène ainsi que les copolymères faisant intervenir le chlorure de vinyle et le chlorure de vinylidène et les copolymères du chlorure de vinyle et/ou du chlorure de vinylidène avec un autre monomère à insaturation éthylénique choisi parmi les oléfines, les oléfines halogénées, les éthers vinyliques, les esters vinyliques tels que par exemple l'acétate de vinyle ainsi que les esters, nitriles et amides acryliques ou méthacryliques.

Le polymère halogéné intervenant dans les compositions selon l'invention est de manière tout particulièrement préférée un polymère du chlorure de vinyle.

Par polymère du chlorure de vinyle, on entend désigner aux fins de la présente invention, aussi bien les homopolymères du chlorure de vinyle que ses copolymères avec d'autres monomères éthyléniquement insaturés polymérisables par voie radicalaire. A titre d'exemples de comonomères usuels du chlorure de vinyle pouvant être mis en œuvre selon l'invention, on peut citer les oléfines, les oléfines halogénées, les éthers vinyliques, les esters vinyliques tels que par exemple l'acétate de vinyle, ainsi que les esters, nitriles et amides acryliques ou méthacryliques. Les comonomères sont mis en œuvre en des quantités n'excédant pas 50 % molaires, le plus souvent pas 35 % molaires du mélange de comonomères mis en œuvre à la copolymérisation.

Les polymères halogénés, et plus particulièrement les polymères contenant du chlore (incluant les polymères du chlorure de vinyle), entrant dans les compositions selon l'invention peuvent être constitués indifféremment de polymères vierges ou de polymères usagés (ou encore de mélanges de ces polymères).

Dans le cas où il s'agit de polymères vierges, ceux-ci se présentent le plus souvent à l'état de poudres dont les particules présentent un diamètre moyen d'environ 50 à 200 μm , et le plus souvent d'environ 100 à 140 μm . Dans le cas où il s'agit de polymères usagés, il convient bien entendu, préalablement à l'incorporation du nouveau dérivé de 6-amino-uracile, de broyer et/ou de microniser les articles façonnés en polymères halogénés usagés, en vue de les réduire en particules broyées (broyats) de dimension réduite. Les broyats de polymères usagés ont, de préférence, un diamètre moyen ne dépassant pas 5 mm et plus particulièrement encore 2 mm.

La préparation des compositions selon l'invention ne présente pas de problème particulier. Toutes les techniques usuelles permettant d'incorporer des ingrédients de mise en œuvre dans des polymères thermoplastiques pour former des mélanges, se présentant à l'état de poudres ou de granules, peuvent être utilisées. Ainsi, on peut mélanger le nouveau dérivé de 6-amino-uracile avec le polymère halogéné dès le stade de la polymérisation, soit par introduction directe dans le milieu de polymérisation, en fin de polymérisation, soit encore par addition au gâteau humide obtenu par essorage ou filtration de la dispersion aqueuse venant de la polymérisation. Il est entendu que ce mode d'incorporation n'est adapté qu'aux compositions selon l'invention constituées de polymère halogéné vierge. Un mode opératoire avantageux, utilisable dans tous les cas, consiste à ajouter le nouveau dérivé de 6-amino-uracile au polymère se trouvant

sous la forme d'une poudre (ou d'un broyat) lors de la fabrication d'un prémélange (premix), en même temps que les autres additifs entrant dans la composition. On peut aussi introduire le nouveau dérivé de 6-amino-uracile directement dans les appareils où le polymère halogéné est fondu tels que les extrudeuses à vis. Dans ce cas, la composition stabilisée se présentera sous la forme de granules (compounds).

Les compositions selon l'invention sont aptes à être mises en œuvre par toutes les techniques classiques de transformation des matières thermoplastiques en fondu, telles que l'extrusion et le moulage.

En plus des nouveaux dérivés de 6-amino-uracile, les compositions selon l'invention peuvent contenir les additifs usuels des polymères halogénés, tels que des agents lubrifiants, des pigments, des matières de charge, des additifs réduisant l'émission de fumées lors de la combustion (agents "fumicides"), des plastifiants, des stabilisants à la lumière, etc.

Les nouveaux dérivés de 6-amino-uracile mis en œuvre dans les compositions selon l'invention sont d'une efficacité telle que les compositions de polymères halogénés qui les contiennent conviennent pour la fabrication de pièces très épaisses, telles que des plaques ou des barreaux, qu'ils permettent la mise en œuvre de polymères halogénés à très hauts poids moléculaire et/ou de copolymères halogénés de stabilité thermique moins élevée que celle des homopolymères, mais également qu'ils permettent la stabilisation-décoloration de polymères halogénés usagés et thermiquement dégradés rendant ainsi possible le recyclage de broyats d'articles usagés.

L'invention concerne encore l'utilisation des nouveaux dérivés de 6-amino-uracile. A cet effet, l'invention concerne l'utilisation des dérivés de 6-amino-uracile comme stabilisants des polymères halogénés.

De préférence, les dérivés de 6-amino-uracile sont utilisés comme stabilisants thermiques des polymères halogénés. L'utilisation des nouveaux dérivés de 6-amino-uracile comme stabilisants des polymères halogénés a pour avantage d'empêcher la coloration des compositions ou, selon le cas, d'atténuer la coloration des compositions (dans le cas de la stabilisation de polymères usagés déjà dégradés) lorsque celles-ci sont soumises à des températures supérieures à la température de fusion des polymères halogénés et suffisantes pour pouvoir les transformer en articles façonnés.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant en limiter la portée.

Exemple 1

Dans un tricol de 250 ml, sous argon, on a introduit 150 ml d'anhydride acétique, 20 g (35,4 mmol) de N,N'-dioctadécylurée et 3,7 g (43,5 mmol) d'acide cyanoacétique. La solution a été chauffée à 80 °C pendant 2 heures puis évaporée à sec au Rotavapor. L'huile obtenue a été reprise dans 400 ml de tétrahydrofurane. On a ajouté sous agitation 40 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium 4N. La solution obtenue a ensuite été placée dans un bain de glace. Les cristaux jaunes formés ont été filtrés sur un filtre en verre fritté et lavés avec 2 fois 50 ml de méthanol. Après séchage sous vide en présence d'hémipentoxyde de phosphore, on a récupéré le 6-amino-1,3-dioctadécyluracile, sous la forme d'un solide jaune, avec un rendement supérieur à 92 %. Le point de fusion du produit obtenu était 70-74 °C.

Exemple 2

Une composition polymérique a été préparée en mélangeant 80 parts en poids de PVC SOLVIC ® S266RC (SOLVAY), 20 parts en poids de PVC SOLVIC ® S173TB (SOLVAY), 5 parts en poids de polyacrylate de butyle, 5 parts en poids de carbonate de calcium, 4 parts en poids de TiO₂, et 1 part en poids de 6-amino-1,3-dioctadécyluracile. Cette composition a été malaxée dans un malaxeur de type BRABENDER à 190 °C avec une vitesse des cames de 32 tours par minute et des crêpes ont été prélevées après différents temps de malaxage, en vue d'apprécier leur coloration.

Après 3 minutes de malaxage, la composition est blanche.

Après 7 minutes de malaxage, la composition est toujours blanche.

Après 11 minutes de malaxage, la composition est beige clair.

Après 15 minutes de malaxage, la composition est brun clair.

Exemples 3-5 (comparatifs)

Le même essai que ci-dessus a été reproduit soit sans stabilisant ajouté (exemple 3), soit avec le 6-amino-1,3-diméthyluracile (exemple 4) ou avec le 6-amino-1,3-dibutyluracile (exemple 5). Les résultats sont repris dans le tableau ci-dessous.

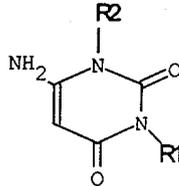
Tableau

Exemple	Composition	3 minutes (1)	7 minutes (1)	11 minutes (1)	15 minutes (1)
3	Composition de PVC sans stabilisant ajouté	Beige clair	Beige	Brun clair	Brun gris
4	Composition de PVC + 6-amino-1,3-diméthyluracile	Blanc	Blanc	Beige rosé	Brun foncé
5	Composition de PVC + 6-amino-1,3-dibutyluracile	Blanc	Beige	Brun	Brun foncé

(1) : Coloration des crêpes prélevés après le nombre de minutes de malaxage indiqué dans l'en-tête de la colonne.

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

1 - Nouveaux dérivés de 6-amino-uracile répondant à la formule générale I



I

dans laquelle R1 et R2 représentent indépendamment l'un de l'autre un groupement alkyle linéaire ou ramifié contenant au moins 14 atomes de carbone.

5 2 - Dérivés de 6-amino-uracile selon la revendication 1 caractérisés en ce que R1 et R2 représentent indépendamment l'un de l'autre un groupement alkyle linéaire ou ramifié contenant au plus 24 atomes de carbone.

10 3 - Dérivés de 6-amino-uracile selon l'une quelconque des revendications 1 et 2 caractérisés en ce que R1 et R2 représentent indépendamment l'un de l'autre un groupement alkyle linéaire ou ramifié contenant au moins 16 atomes de carbone.

4 - Dérivés de 6-amino-uracile selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisés en ce que R1 et R2 représentent un groupement alkyle linéaire ou ramifié contenant 18 atomes de carbone.

15 5 - Procédé de préparation de dérivés de 6-amino-uracile selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans lequel une urée N,N'-disubstituée est mise en réaction avec l'acide cyanoacétique et le produit obtenu est ensuite cyclisé en milieu basique.

20 6 - Compositions de polymères halogénés caractérisées en ce qu'elles comprennent un polymère halogéné et un dérivé de 6-amino-uracile de formule générale I selon l'une quelconque des revendications 1 à 4.

7 - Compositions selon la revendication 6, caractérisées en ce que le dérivé de 6-amino-uracile est présent à raison d'au moins 0,05 partie en poids pour 100 parties en poids de polymère halogéné.

8 - Compositions selon l'une quelconque des revendications 6 et 7, caractérisées en ce que le dérivé de 6-amino-uracile est présent à raison d'au plus 5 parties en poids pour 100 parties en poids de polymère halogéné.

5 9 - Compositions selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, caractérisées en ce que le polymère halogéné est choisi parmi les polymères contenant du chlore.

10 - Compositions selon l'une quelconque des revendications 6 à 9, caractérisées en ce que le polymère halogéné est un polymère du chlorure de vinyle.

10 11 - Utilisation des dérivés de 6-amino-uracile selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 comme stabilisants des polymères halogénés.



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

B0 7435
BE 9900333

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.CI.7)
D,A	EP 0 768 336 A (CIBA) 16 avril 1997 (1997-04-16) * revendications *	1,6-11	C07D239/54 C08K5/3462
A	EP 0 065 934 A (CIBA-GEIGY) 1 décembre 1982 (1982-12-01) * page 1 - page 10; revendications *	1,6-11	
A	EP 0 967 209 A (WITCO) 29 décembre 1999 (1999-12-29) * revendications *	1,6-11	
A	EP 0 967 208 A (WITCO) 29 décembre 1999 (1999-12-29) * page 0; revendications *	1,6-11	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CI.7)
			C07D C08K
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		27 janvier 2000	Francois, J
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>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</p> <p>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</p> <p>& : membre de la même famille, document correspondant</p>			

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C48)

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

B0 7435
BE 9900333

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
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

27-01-2000

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 768336 A	16-04-1997	AU 6804196 A	17-04-1997
		BR 9605107 A	07-07-1998
		CA 2187708 A	14-04-1997
		ES 2134177 T	01-10-1999
		JP 9125058 A	13-05-1997
		NO 964328 A	14-04-1997
		US 5925696 A	20-07-1999
EP 65934 A	01-12-1982	CA 1180476 A	01-01-1985
		JP 57200436 A	08-12-1982
EP 967209 A	29-12-1999	AUCUN	
EP 967208 A	29-12-1999	AUCUN	