

19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

11) N° de publication : **2 884 245**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

21) N° d'enregistrement national : **05 03652**

51) Int Cl⁸ : C 01 F 17/00 (2006.01), B 01 J 23/10, 27/25, B 01 D
53/94, A 61 K 8/19, 33/24, A 61 Q 17/04

12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22) Date de dépôt : 12.04.05.

30) Priorité :

43) Date de mise à la disposition du public de la
demande : 13.10.06 Bulletin 06/41.

56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

71) Demandeur(s) : INSTITUT NATIONAL DES SCIEN-
CES APPLIQUEES DE RENNES(INSA) Etablissement
public — FR.

72) Inventeur(s) : GUILLOU OLIVIER et DAIGUEBONNE
CAROLE.

73) Titulaire(s) :

74) Mandataire(s) : CABINET PATRICE VIDON.

54) COMPLEXES HEXANUCLEAIRES DE CERIUM (III) ET PROCEDE DE FABRICATION DE TELS COMPLEXES.

57) L'invention concerne tout complexe hexanucléaire de
cérium (III) hydraté caractérisé en ce qu'il répond à la formu-
le (I):

$[Ce_6(\mu_6-O)(\mu_3-OH)_8(NO_3)_6(H_2O)_n] \cdot (NO_3)_2 \cdot (H_2O)_x$
dans laquelle n est un nombre entier compris entre 12 et
14 et x est un nombre entier compris entre 2 et 6.

FR 2 884 245 - A1



Complexes hexanucléaires de cérium (III) et procédé de fabrication de tels complexes.

L'invention concerne le domaine de la chimie inorganique.

Plus précisément, l'invention concerne de nouveaux composés à base de cérium, à savoir des complexes hexanucléaires de cérium (III). La présente invention concerne également un procédé de fabrication de tels complexes.

Certains oxydes de terre rare présentent, sous forme hautement divisée, des propriétés catalytiques particulièrement intéressantes dans le domaine de l'industrie et notamment dans le domaine de la réalisation des pots d'échappement catalytiques.

On connaît notamment dans l'état de la technique des entités oxygénées à base de cérium ou de praséodyme. Ainsi, la demande de brevet internationale PCT WO 02/070408, déposée au nom de RHODIA ELECTRONICS AND CATALYSIS, et publiée le 12 septembre 2002, concerne des oxydes de praséodyme à surface spécifique élevée. La demande de brevet américaine US 5 002 791, déposée au nom de RHONE POULENC CHIMIE, publiée le 26 mars 1991, concerne quant à elle des procédés d'obtention d'oxydes cérique.

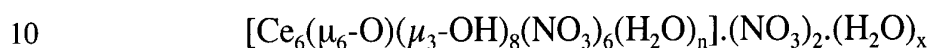
Afin de remplir leur rôle catalytique, ces oxydes de terre rare doivent se présenter sous la forme de nanoparticules montrant une surface spécifique élevée. Toutefois, l'obtention de telles nanoparticules d'oxyde de terre rare est extrêmement délicate. En effet, ces nanoparticules ne peuvent se présenter que sous la forme de suspension colloïdale qui ont tendance à décanter, ce qui implique l'obligation d'utiliser un système sophistiqué et coûteux d'agitation et d'injection

En pratique, en ce qui concerne l'équipement des pots catalytiques, de tels oxydes de cérium ne peuvent, compte tenu de leur coût de revient élevé, être mis en place que sur des véhicules haut de gamme.

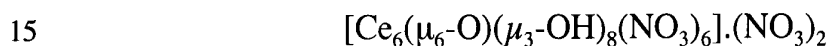
L'objectif de la présente invention est de présenter de nouvelles entités à base de cérium, susceptibles d'être utilisées pour des applications industrielles telles que notamment, mais non exclusivement, la catalyse hétérogène, et présentant une structure n'impliquant pas l'inconvénient sus-mentionné.

Plus précisément, un objectif de la présente invention est de proposer de tels complexes de cérium susceptibles d'être dissous et non plus simplement dispersés dans un solvant, de façon à permettre la simplification du système d'injection du catalyseur, et ainsi de diminuer notablement le coût de revient des pots catalytiques et de permettre l'équipement des véhicules d'entrée de gamme avec de tels pots.

Selon l'invention, ces objectifs sont atteints grâce à de nouveaux complexes hexanucléaires de cérium (III) se présentant soit sous une forme hydratée répondant à la formule (I) :



dans laquelle n est un nombre entier compris entre 12 et 14 et x est un nombre entier compris entre 2 et 6, soit sous forme anhydre répondant à la formule (II) :



Les composés selon la présente invention constituent des polyhydroxo complexes de cérium (III).

On notera que le nombre n de molécules d'eau de cristallisation du composé de formule (I) pourra varier et être de 12, 13 ou 14.

Le nombre x de molécules d'eau de coordination pourra quant à lui varier également et être égal à 2, 3, 4, 5 ou 6.

Le composé hydraté de formule (I) se présentera soit sous la forme d'une poudre soit sous la forme d'un monocristal.

25 Le composé anhydre de formule (II) se présentera sous la forme d'une poudre

On notera qu'on connaissait déjà dans l'état de la technique des polyhydroxo complexes de lanthanides présentant deux à cinq atomes de terre rare obtenus par une synthèse mettant en œuvre une réaction d'un perchlorate de lanthanide sur un ion hydroxyde en présence d'amino-acides.

30 La voie de synthèse de tels complexes met en œuvre des ligands organiques polyfonctionnels empêchant la formation d'hydroxyde de terre rare insoluble et

permettant le contrôle de l'hydrolyse. Les polyhydroxo complexes de lanthanide ainsi obtenus présentent toutefois l'inconvénient de présenter une charge positive élevée. Dès qu'ils sont mis en solution, ils s'hydrolysent donc rapidement, ce qui les rend très difficilement utilisables dans l'industrie.

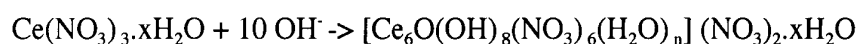
5 Une autre voie de synthèse de polyhydroxo complexes de lanthanide a été développée sans mettre en œuvre de ligands protecteurs, et en utilisant en tant que sel de terre rare non plus un perchlorate mais un nitrate. Cette voie de synthèse est décrite notamment dans Zak Z. : Unfried P. ; Giester G. *Journal of Alloys and Compounds* **1994**, 205, 235-242 et Giester G. : Unfried P. ; Zak Z, *Journal of*
10 *Alloys and Compounds* **1997**, 257, 175-181). Toutefois, cette voie de synthèse n'a été proposée que pour les complexes hexanucléaires de terres rares lourdes et pour des complexes hexanucléaires de néodyme. Les complexes hexanucléaires de cérium (III) étaient quant à eux réputés impossibles à obtenir compte tenu de l'oxydation rapide du cérium (III) en cérium (IV)

15 Selon la présente invention, il est proposé un procédé de synthèse de complexes hexanucléaires de cérium (III), caractérisé en ce qu'il est effectué sous atmosphère inerte et en ce qu'il comprend les étapes consistant à

réaliser une solution de nitrate de cérium dans un mélange eau/alcool ;
ajouter goutte à goutte une base à ladite solution de nitrate de cérium
20 jusqu'à observer un pH d'environ 7 ;
filtrer la solution pour obtenir un précipité d'un complexe de formule (I)
et un filtrat.

Un tel procédé conduit à l'obtention de complexes hexanucléaires hydratés de formule (I) selon la réaction suivante.

25



Grâce à une étape supplémentaire de déshydratation thermique d'un tel complexe hydraté, on obtient facilement un complexe anhydre de formule
30 (II).

Le procédé de synthèse selon la présente invention conduit à l'obtention de complexes hexanucléaires de cérium (III) stables qui peuvent être utilisés dans l'industrie particulièrement sous leur forme anhydre et notamment dans le cadre de procédés d'oxydation catalytique ou de systèmes anti-UV.

5 Le procédé selon la présente invention se caractérise notamment par le fait qu'il doit impérativement être effectué sous atmosphère inerte et par le fait que l'addition de la base au nitrate de cérium doit impérativement être effectuée très lentement. L'utilisation d'une atmosphère inerte à pour objet d'éviter toute oxydation du cérium (III) en cérium (IV). Toutefois, l'utilisation d'une atmosphère
10 inerte doit aussi être couplée à une addition très lente de la base permettant d'empêcher la formation d'hydroxyde de cérium.

Le procédé selon l'invention est effectué en contrôlant le pH pendant l'addition de la base jusqu'à obtenir un pH de 7.

Selon une variante préférentielle, le procédé comprend également une étape
15 supplémentaire consistant à recycler le filtrat obtenu à l'issue de l'étape de filtration pour former du nitrate de cérium IV. Une telle caractéristique permet de réaliser des économies sur ce réactif de départ. En effet, les lanthanides étant souvent onéreux, une application industrielle avec un rendement faible et un produit non récupérable n'est pas rentable. On notera que cette étape pourra être effectuée sous atmosphère
20 inerte ou non.

On notera aussi que, selon une étape supplémentaire, une étape de filtration intermédiaire peut être effectuée durant l'étape d'addition de la base. L'objet d'une telle filtration intermédiaire est de contrôler régulièrement la pureté du précipité formé.

25 Avantageusement, selon une variante préférentielle de l'invention, on interrompra au moins une fois l'étape d'addition de la base au nitrate de cérium pendant une durée d'au moins 12 heures. Une telle interruption a pour objet d'augmenter le rendement de la réaction.

30 On notera qu'il pourra être envisagé d'utiliser plusieurs types de base pour mener à bien le procédé selon la présente invention. Toutefois, selon une variante

préférentielle, celle-ci sera constituée par de la soude (NaOH), cette base étant facilement disponible et bon marché.

L'invention concerne également toute dissolution d'un complexe hexanucléaire de cérium (III) anhydre de formule (II) dans un solvant polaire et l'utilisation d'une telle dissolution dans un procédé de catalyse

L'invention, ainsi que les différents avantages qu'elle présente, seront plus facilement compris grâce à la description qui va suivre d'un mode de réalisation de celle-ci donné en référence aux dessins dans lesquels :

- 10 - la figure 1 représente le diagramme de diffraction des rayons X du composé de formule (I) ;
- la figure 2 représente le diagramme de diffraction des rayons X du composé de formule (II) ;
- la figure 3 concerne l'analyse thermique du composé de formule (I).
- 15 - la figure 4 représente le spectre d'absorption UV-visible d'une solution d'hexanucléaire de cérium (III) dans le DMF après bullage d'air à température ambiante pendant 12 heures. L'épaisseur de la cuve utilisée est 1mm.

On décrit ci-après un exemple non limitatif de mis en œuvre du procédé de synthèse d'un composé de formule (I) selon l'invention incluant une phase de 20 synthèse de ce composé et une phase de recyclage du nitrate de cérium (III).

Phase de synthèse du complexe hexanucléaire de cérium (III) hydraté et du complexe hexanucléaire de cérium (III) anhydre

Cette phase doit être effectuée sous atmosphère inerte.

25 Dans un erlenmeyer, on verse 250 mL d'une solution concentrée (environ 1.6 molL⁻¹) de nitrate de cérium(III), soit 270 mmol de nitrate de cérium (III) de formule Ce(NO₃)₃.6H₂O.

On ajoute ensuite 130 mL d'éthanol absolu dans le nitrate de cérium de façon à obtenir une solution de nitrate de cérium dans un mélange d'eau et d'alcool

30 Cette étape est effectuée sous agitation magnétique. Le pH de cette solution est mesuré à l'aide d'un papier pH.

50 mL d'une solution de soude à 0,5 M sont ensuite ajoutés au goutte à goutte à l'aide d'un cathéter. Ce goutte à goutte est une partie très délicate de la synthèse et est effectué en administrant une goutte toutes les 30 à 45 secondes environ, afin d'éviter toute surconcentration locale de soude et donc la formation de l'oxyde de cérium(IV).

A chaque goutte, on observe l'apparition d'un précipité floconneux, dû à un gradient de pH. Ce précipité se dissout après quelques secondes sous le fait de l'agitation. Les 50 mL de soude sont distribués dans la solution de nitrate de cérium sur une durée s'étalant de 8 h 30 à 12 h 30.

10 Dans le cadre du présent mode de réalisation, la solution obtenue est abandonnée une nuit sans ajout de soude. Cette solution est ensuite filtrée sur büchner. Le précipité obtenu suite à cette filtration est séché sous atmosphère inerte puis pesé et analysé par diffraction des rayons X. Le diagramme de diffraction est représenté en figure 1.

15 Le filtrat est quant à lui reversé dans l'erlenmeyer et le pH est de nouveau mesuré grâce au papier pH.

Tant que le précipité obtenu est identifié comme étant le composé hexanucléaire, et qu'il n'y a pas de variation importante de pH, les ajouts de soude sont renouvelés. Lorsque le pH augmente de façon significative jusqu'à observer une valeur d'environ 7, on sait que le précipité récupéré n'est plus le complexe de formule (I) mais l'oxyde de cérium(IV).

La phase anhydre peut typiquement être obtenue par séchage à 175°C pendant 30min. Il est à noter que ce séchage doit être effectué sous atmosphère inerte pour éviter toute oxydation.

25 Le composé anhydre est caractérisé par le diagramme de diffraction aux rayons X montré à la figure 2.

Le dernier filtrat obtenu lors de la synthèse du complexe hydraté peut être avantageusement utilisé pour recycler le nitrate de cérium (III).

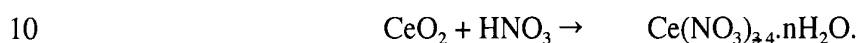
Phase de recyclage du nitrate de cérium.

30 Sous la sorbonne, la soude saturée est ajoutée à la solution recyclée. Un précipité floconneux et abondant d'oxyde de cérium (IV) se forme instantanément.

Le précipité obtenu est filtré sur fritté. Le filtrat est à nouveau récupéré afin d'y ajouter de nouveau de la soude. En cas de nouvelle précipitation, l'étape précédente est reprise. On effectue ensuite un rinçage abondant à l'eau sur fritté du précipité. En effet, l'oxyde de cérium (IV) est très insoluble dans l'eau, alors que la soude et le nitrate de sodium sont très solubles dans celle-ci.

Le précipité est ensuite récupéré et placé dans un bécher de 250 ml.

De l'acide nitrique concentré est ensuite ajouté goutte à goutte sous agitation magnétique jusqu'à l'obtention d'une solution de nitrate de cérium(IV) hydraté selon la formule :



Cette solution limpide est ensuite évaporée à sec à l'évaporateur rotatif dont le bain d'eau est réglé à 60°C.

Le sel obtenu est dissout dans un minimum d'eau distillée. On procède ensuite au refroidissement de cette solution pour faire cristalliser le nitrate de cérium (IV) sous agitation magnétique afin d'éviter une cristallisation en masse.

Les cristaux de nitrate de cérium (IV) sont ensuite filtrés sur büchner et séchés au dessiccateur.

La figure 3 représente l'analyse thermique du composé hexanucléaire de cérium (III) hydraté.

Entre 100 et 170°C on assiste au départ des molécules d'eau de cristallisation puis de celles de coordination. Ce séchage est complexe et s'effectue en plusieurs étapes. Le premier palier (entre 170°C et 200°C environ) correspond à l'hexanucléaire anhydre (diagramme de diffraction des RX voir figure 2). Viennent ensuite (à partir de 210°C environ) une série de décompositions successives conduisant finalement à l'oxyde de cérium(IV)

Des mesures de solubilité dans divers solvants du complexe hexanucléaire de cérium (III) de formule (II) ont été effectuées (dosage du cérium par ICP). Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

<i>solvant</i>	<i>Mesure (ppm)</i>
<i>Hexane</i>	1.9861
<i>Méthanol</i>	8019.7
<i>Ethanol</i>	5707.3
<i>Propanol-1</i>	3939.3
<i>Butanol-1</i>	4792.2
<i>Acétonitrile</i>	2053
<i>DMF</i>	12682

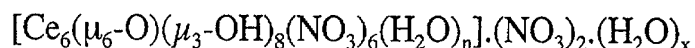
En solution les complexes hexanucléaires de Ce(III) selon l'invention peuvent aisément être oxydés. Ainsi une solution saturée d'hexanucléaires de cérium(III) dans le DMF peut elle être oxydée par un simple bullage d'air à température ambiante. La solution obtenue (après 12h de bullage environ) est limpide et jaune (ce qui est caractéristique de la présence de Ce(IV)). Un spectre d'absorption UV-visible a été effectué dans une cuve de 1mm et est rapporté sur la figure 4. Il montre que cette solution est extrêmement efficace pour absorber les rayons UV. Cette propriété est potentiellement intéressante pour des applications dans le domaines de la conception et de la réalisation de systèmes anti-UV pouvant être utilisés notamment dans les crèmes de protection solaire ou dans le traitement anti-UV des vitres.

Le mode de réalisation de l'invention ici décrit n'a pas pour objet de réduire la portée de celle-ci. En conséquence, il pourra être apporté des modifications dans la limite des revendications de procédé de synthèse ici décrit en détail, sans sortir du cadre de l'invention.

REVENDEICATIONS

1. Complexe hexanucléaire de cérium (III) hydraté caractérisé en ce qu'il répond à la formule (I):

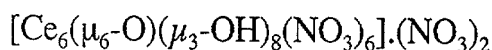
5



dans laquelle n est un nombre entier compris entre 12 et 14 et x est un nombre entier compris entre 2 et 6.

10

2. Complexe hexanucléaire de cérium (III) anhydre caractérisé en ce qu'il répond à la formule (II).



15

3. Dissolution d'un complexe hexanucléaire de cérium (III) de formule (I) selon la revendication 1 ou 2 dans un solvant polaire, ladite dissolution étant stable sous atmosphère inerte.

20

4. Procédé de synthèse d'un complexe hexanucléaire de cérium (III) hydraté de formule (I) selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce qu'il est effectué sous atmosphère inerte et en ce qu'il comprend les étapes consistant à :

réaliser une solution de nitrate de cérium dans un mélange eau/alcool ;

ajouter goutte à goutte une base à ladite solution de nitrate de cérium

25

jusqu'à observer un pH d'environ 7 ;

filtrer la solution pour obtenir un précipité dudit complexe de formule (I) et un filtrat.

5. Procédé selon la revendication 4 caractérisé en ce qu'il comprend une étape supplémentaire consistant à recycler le filtrat obtenu à l'issue de ladite étape de filtration pour former du nitrate de cérium(IV).
- 5 6. Procédé selon la revendication 4 ou 5 caractérisé en ce qu'il comprend une étape de filtration intermédiaire effectuée durant ladite étape d'addition de ladite base.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 6 caractérisée en ce
10 que ladite étape d'addition de ladite base est interrompue au moins une fois pendant une durée d'au moins 12 heures .
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 6 caractérisé en ce que ladite base est de la soude.
- 15 9. Procédé de préparation d'un complexe hexanucléaire anhydre de formule (II) selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce qu'il consiste à préparer un complexe hexanucléaire hydraté de formule (I) en mettant en œuvre le procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 8 et en ce qu'il comprend une étape
20 de déshydratation thermique dudit complexe hydraté de formule (I).
10. Utilisation d'une dissolution selon la revendication 3 d'au moins un complexe hexanucléaire de cérium (III) pour la réalisation d'un catalyseur
- 25 11. Utilisation d'une dissolution selon la revendication 3 d'au moins un complexe hexanucléaire de cérium (III) pour la réalisation d'un système anti-UV.

1/2

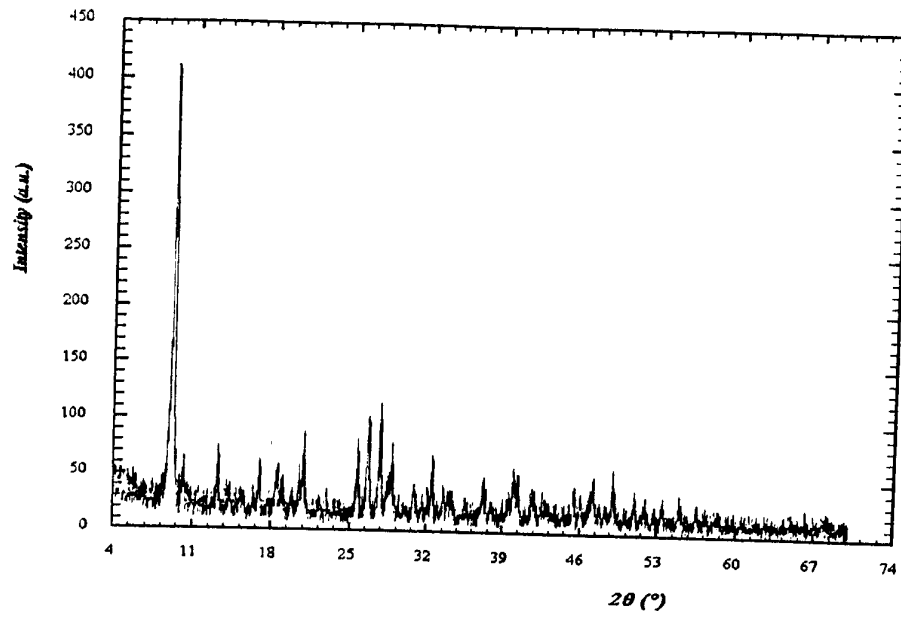


Figure 1.

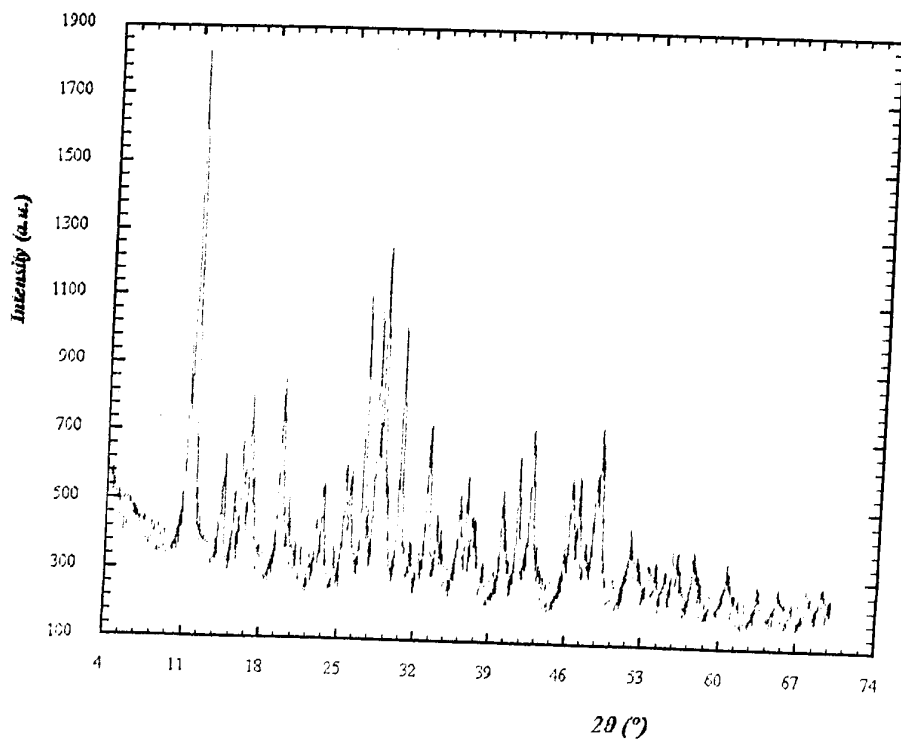


Figure 2.

2/2

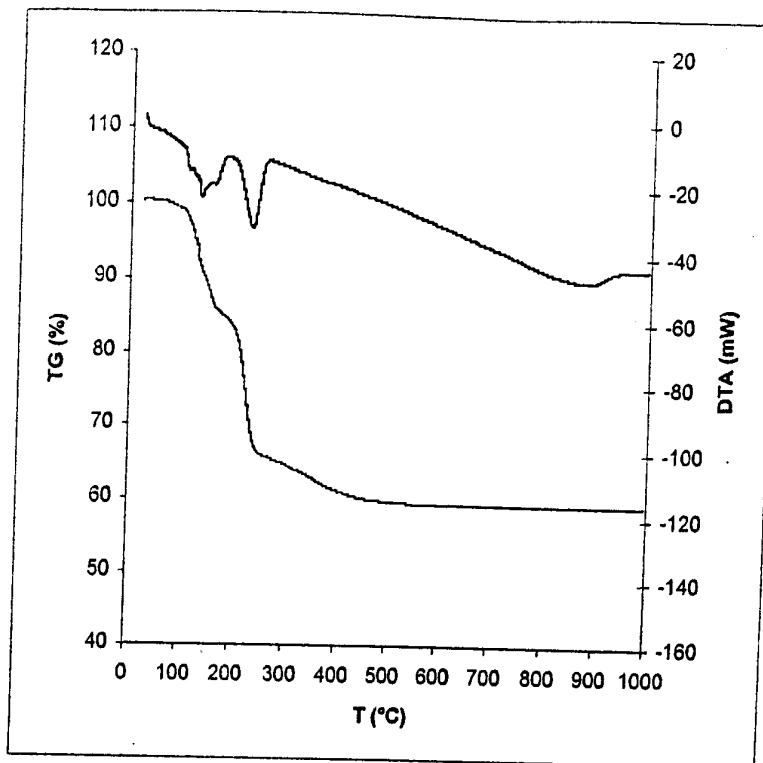


Figure 3.

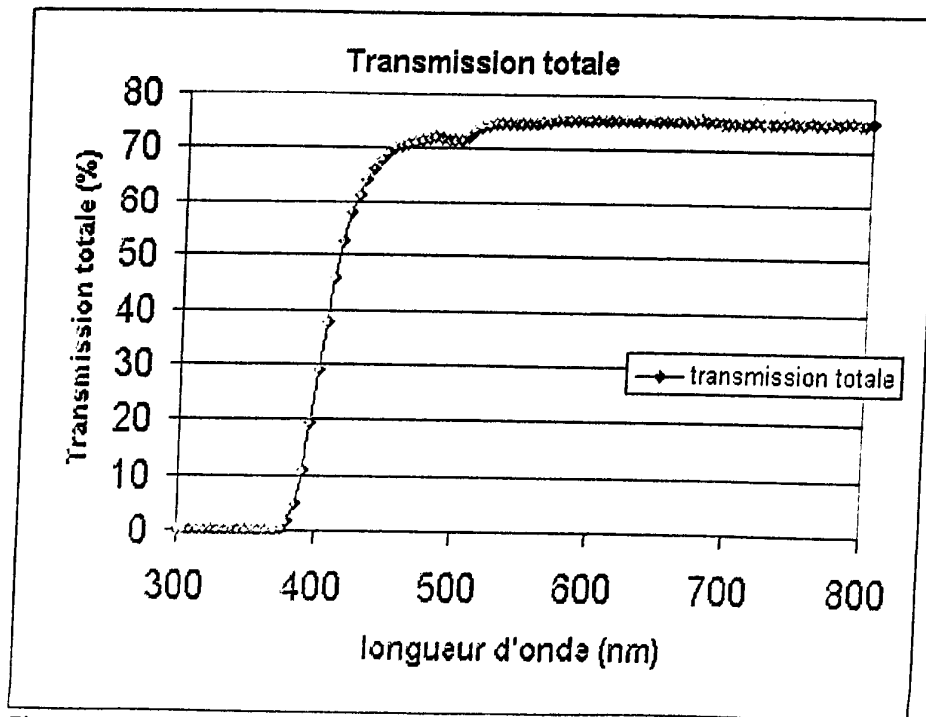


Figure 4.



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FR 665679
FR 0503652

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	EP 0 209 448 A (RHONE-POULENC SPECIALITIES CHIMIQUES) 21 janvier 1987 (1987-01-21) * page 5, ligne 1 - ligne 30; revendications *	1-3,9-11	C01F17/00 B01J23/10 B01D53/94 A61K7/42 A61K33/24
A	EP 0 239 477 A (RHÔNE-POULENC CHIMIE) 30 septembre 1987 (1987-09-30) * revendications *	1	
A	EP 0 379 814 A (RHÔNE-POULENC CHIMIE) 1 août 1990 (1990-08-01) * revendications *	1-11	
D,A	ZAK ZDIRAD ET AL: "Structure of some rare earth basic nitrates [Ln ₆ (μ ₆ O)(μ ₃ -OH) ₈ (H ₂ O) ₁₂ (NO ₃) ₆] (NO ₃) ₂ . xH ₂ O, Ln= Y, Gd, Yb, x(Y, Yb)= 4; x(Gd)= 5. A novel rare earth metal cluster of the M ₆ X ₈ type with interstitial O atom" J ALLOYS COMPD; JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS MAR 1994, vol. 205, no. 1-2, mars 1994 (1994-03), pages 235-242, XP002369955 * le document en entier *	1-11	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C01F
D,A	GIESTER GERALD ET AL: "Syntheses and crystal structures of some new rare earth basic nitrates II: [Ln ₆ O(OH) ₈ (H ₂ O) ₁₂ (NO ₃) ₆] (NO ₃) ₂ DOT xH ₂ O, Ln = Sm, Dy, Er; x(Sm) = 6, x(Dy) = 5, x(Er) = 4" J ALLOYS COMPD; JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS JUL 25 1997 ELSEVIER SCIENCE S.A., LAUSANNE, SWITZERLAND, vol. 257, no. 1-2, 25 juillet 1997 (1997-07-25), pages 175-181, XP002369956 * le document en entier *	1-11	
----- -/--			
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
28 février 2006		Schut, R	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
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			

1
EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 665679
FR 0503652

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	CHEN HUEY-ING ET AL: "Homogeneous precipitation of cerium dioxide nanoparticles in alcohol/water mixed solvents" COLLOIDS SURF. A PHYSICOCHEM. ENG. ASP.; COLLOIDS AND SURFACES A: PHYSICOCHEMICAL AND ENGINEERING ASPECTS AUG 2 2004, vol. 242, no. 1-3, 2 août 2004 (2004-08-02), pages 61-69, XP002369957 * le document en entier *	1,4	
A	X.D. ZHOU ET AL.: "Processing of Nanometer Scale CeO2 Particles" CHEM. MATER., vol. 15, 1003, pages 378-382, XP002369958 * page 378 - page 382 *	1,4	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Date d'achèvement de la recherche			Examineur
28 février 2006			Schut, R
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
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			

1
EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0503652 FA 665679**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 28-02-2006

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

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0209448	A	21-01-1987	AU 591687 B2	14-12-1989
			AU 6007686 A	19-02-1987
			DE 3668609 D1	08-03-1990
			FR 2584700 A1	16-01-1987
			JP 8000696 B	10-01-1996
			JP 62065928 A	25-03-1987
			NO 862768 A	12-01-1987

EP 0239477	A	30-09-1987	AU 598525 B2	28-06-1990
			AU 7060587 A	01-10-1987
			BR 8701981 A	12-01-1988
			CA 1332779 C	01-11-1994
			DE 3781297 D1	01-10-1992
			DE 3781297 T2	18-03-1993
			ES 2051760 T3	01-07-1994
			FR 2596380 A1	02-10-1987
			GR 3006266 T3	21-06-1993
			JP 2681464 B2	26-11-1997
			JP 62275021 A	30-11-1987
			JP 7048123 A	21-02-1995
			JP 8011690 B	07-02-1996
			KR 9109578 B1	21-11-1991
US 5035834 A	30-07-1991			

EP 0379814	A	01-08-1990	AU 4675989 A	21-06-1990
			BR 8906507 A	28-08-1990
			CA 2005627 A1	16-06-1990
			FR 2640611 A1	22-06-1990
			JP 2258624 A	19-10-1990
			NO 895038 A	18-06-1990
			ZA 8909523 A	26-09-1990
