

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication : **2 918 980**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **07 56550**

⑤① Int Cl⁸ : **C 01 G 25/00 (2006.01), C 01 C 1/16, D 21 H 21/20**

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 17.07.07.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la demande : 23.01.09 Bulletin 09/04.

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

⑥① Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦① Demandeur(s) : *CLARIANT PRODUCTION (FRANCE)*
Société par actions simplifiée — FR.

⑦② Inventeur(s) : TROUVE CLAUDE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : SANTARELLI.

⑤④ COMPOSITION AQUEUSE CONTENANT UN CARBONATE DE ZIRCONIUM ET D'UN SEL DE METAL ALCALIN, ET UN HALOGENURE D'AMMONIUM, AINSI QUE SON UTILISATION.

⑤⑦ L'invention concerne une composition aqueuse contenant un carbonate de zirconium et d'un sel de métal alcalin, préparé à partir d'un composé de zirconium et d'un bicarbonate de métal alcalin, et un halogénure d'ammonium, ainsi que son utilisation en tant qu'agent insolubilisant dans un bain d'enduction pour papier ou carton.

FR 2 918 980 - A1



La présente invention est relative à une composition aqueuse
5 contenant un carbonate de zirconium et d'un sel de métal alcalin et un
halogénure d'ammonium, ainsi qu'à l'utilisation de ladite composition en tant
qu'agent insolubilisant dans des bains d'enduction pour papier ou carton.

Il est connu que des compositions aqueuses de carbonate de
zirconium et d'ammonium (AZC) peuvent servir à insolubiliser des liants, en
10 solution aqueuse, naturels tels que l'amidon, la caséine, la
carboxyméthylcellulose (CMC) ou synthétiques tels que des latex ou l'alcool
polyvinylique et former des films insolubles, améliorant ainsi la résistance à
l'eau, à la friction, à la chaleur et aux solvants.

Ces solutions de carbonate de zirconium sont utilisées dans de
15 nombreux domaines technologiques, notamment dans les formulations
aqueuses d'encre et de peintures et plus particulièrement dans des bains
d'enduction destinés au couchage ou à l'imprégnation du papier ou du carton
afin d'améliorer l'aspect, la résistance à l'abrasion humide, l'arrachage, la
solidité et l'aptitude à recevoir l'impression.

20 Toutefois, l'emploi de ces solutions présente l'inconvénient de
libérer une forte odeur d'ammoniacale lors de leurs mises en œuvre.

Une solution proposée est l'utilisation de solutions aqueuses de
carbonate de zirconium et d'un sel de métal alcalin tel que le sodium ou
potassium. Cependant, l'usage de ces compositions ne donne pas des résultats
25 satisfaisants, particulièrement en ce qui concerne la résistance du revêtement
au frottement à l'état humide.

US 6,113,989 signale que les solutions aqueuses alcalines de
carbonate de zirconium et de sodium, potassium ou d'ammonium utilisées dans
des compositions pour empêcher la coloration du bois peuvent être modifiées
30 par l'addition d'espèces anioniques telles que les ions Cl.

FR 1378117 enseigne que l'addition de chlorure d'ammonium en petite quantité à des solutions aqueuses de carbonate de zirconium et d'ammonium semble améliorer les performances de ladite solution dans les compositions pour enduction du papier.

5

De façon surprenante, on a maintenant trouvé que l'addition d'un halogénure d'ammonium à une solution aqueuse de carbonate de zirconium et d'un sel de métal alcalin permet d'obtenir des résistances au frottement à l'état humide comparables aux solutions aqueuses d'AZC et ceci même pour des
10 bains d'enduction ayant des pH élevés.

La présente invention a donc pour objet une composition aqueuse contenant un carbonate de zirconium et d'un sel de métal alcalin, préparé à partir d'un composé de zirconium et d'un bicarbonate de métal alcalin avec un rapport molaire bicarbonate sur zirconium égal ou supérieur à 4 : 1, et un
15 halogénure d'ammonium avec un rapport molaire halogénure sur zirconium égal ou supérieur à 2 : 1.

Par « composé de zirconium », on désigne le carbonate de zirconium basique, encore appelé BZC ou ZBC, l'oxychlorure de zirconium ($ZrOCl_2$) encore appelé ZOC et le sulfate de zirconium basique encore appelé
20 ZBS, le carbonate de zirconium basique étant préféré.

Par « bicarbonate de métal alcalin », on désigne le bicarbonate de sodium ou le bicarbonate de potassium, le bicarbonate de potassium étant préféré.

L'halogénure d'ammonium peut être choisi parmi le chlorure
25 d'ammonium, le bromure d'ammonium, le fluorure d'ammonium, l'iodure d'ammonium ou leurs mélanges. Le chlorure d'ammonium (NH_4Cl) est préféré.

Le rapport molaire halogénure sur zirconium dans la composition aqueuse est égal ou supérieur à 2 : 1; de préférence compris entre 2 : 1 et 5 : 1, préférentiellement compris entre 2,5 : 1 et 3,5 : 1, et tout particulièrement égal à
30 3 : 1.

Le rapport molaire bicarbonate sur zirconium lors de la préparation du carbonate de zirconium et d'un sel de métal alcalin est égal ou supérieur à 4 : 1, de préférence compris entre 4 : 1 et 6 : 1, et préférentiellement égal à 4 : 1.

5 Les compositions aqueuses de la présente invention ont un pH supérieur à 7 et inférieur à 10, de préférence compris entre 8 et 9, une concentration de 4 à 12 % en poids, exprimée en ZrO_2 , de préférence une concentration de 7 à 10 % en poids, exprimée en ZrO_2 et un extrait sec de 11 à 42 %, de préférence de 30 à 36 %.

10 Le carbonate de zirconium basique, l'oxychlorure de zirconium et le sulfate de zirconium basique utilisables selon l'invention sont des produits commerciaux, généralement disponibles sous forme solide et d'hydrate. Avantagement, on utilisera le carbonate de zirconium basique sous forme de poudre tel que commercialisé par la société Astron.

15 Typiquement, les compositions de la présente invention sont préparées par réaction du composé de zirconium sur une solution aqueuse de bicarbonate de métal alcalin, puis addition de l'halogénure d'ammonium.

20 L'invention a également pour objet un procédé de préparation d'une composition aqueuse contenant un carbonate de zirconium et d'un sel de métal alcalin, préparé à partir d'un composé de zirconium et d'un bicarbonate de métal alcalin, et un halogénure d'ammonium, telle que décrite plus haut, comprenant une étape consistant à faire réagir le composé de zirconium sur une solution aqueuse de bicarbonate de métal alcalin avec un rapport molaire
25 bicarbonate sur zirconium égal ou supérieur à 4 : 1, et une étape d'addition de l'halogénure d'ammonium, avec un rapport molaire halogénure sur zirconium égal ou supérieur à 2 : 1.

30 La réaction du composé de zirconium avec le bicarbonate de métal alcalin peut être réalisée à température ambiante, mais elle est facilitée par chauffage.

Suivant un mode de mise en œuvre préféré, après avoir additionné, à température ambiante, le composé de zirconium à la solution aqueuse de bicarbonate de métal alcalin, on porte la solution obtenue, sous agitation, à une température comprise entre 30 et 80 °C, de préférence à 70°C
5 pendant 1 h à 24 h, de préférence 4 h.

Traditionnellement, on additionne l'halogénure d'ammonium à la solution précédemment obtenue à température ambiante, puis on laisse sous agitation jusqu'à dissolution complète de l'halogénure d'ammonium.

La stabilité des compositions aqueuses de la présente invention
10 peut être améliorée par l'addition d'un stabilisant tel que décrit dans FR-A-2088550. A titre d'exemple, on peut citer l'acide tartrique ou l'acide gluconique que l'on additionne avantageusement à raison de 1 à 2 % environ par rapport au poids de la solution finale. On peut ajouter l'acide tartrique ou gluconique avant la réaction entre le composé de zirconium et le bicarbonate de
15 métal alcalin ou après l'addition de l'halogénure d'ammonium, de préférence avant la réaction.

Les compositions obtenues selon l'invention sont stables dans le temps et présentent d'intéressantes propriétés lorsqu'elles sont introduites dans
20 des compositions pour le traitement de produits à base de cellulose, en particulier dans des bains d'enduction.

Elles permettent notamment d'améliorer la résistance à l'abrasion humide, la résistance à l'arrachage humide, ainsi que l'inertie vis à vis de l'eau des supports traités, tels que le papier ou le carton, comme, par exemple, le
25 papier de type pour l'impression d'écriture, le papier journal, le papier recyclé, le papier d'emballage, le papier de type test-liner, le support d'étiquettes auto-adhésives ou le carton plat.

L'invention a donc également pour objet l'utilisation de ces compositions comme agent insolubilisant dans une composition aqueuse de
30 traitement d'un produit à base de cellulose, de préférence le papier ou le carton.

Dans la présente invention, le bain d'enduction peut être :

- soit déposé en surface sur le produit à base de cellulose en une ou plusieurs couches en limitant la pénétration à l'intérieur de la surface à traiter, opération communément appelée couchage ;

5 - soit mis en contact avec le produit à base de cellulose dans le but d'obtenir une pénétration à l'intérieur du produit à base de cellulose en une ou plusieurs étapes, opération communément appelée imprégnation.

En particulier, l'invention a également pour objet une méthode pour traiter un produit à base de cellulose, de préférence le papier ou le carton, dans laquelle on applique en surface dudit produit à base de cellulose un bain d'enduction comprenant au moins un liant, un agent insolubilisant, et, éventuellement, un pigment, caractérisée en ce que l'agent insolubilisant est une composition aqueuse contenant un carbonate de zirconium et d'un sel de métal alcalin, et un halogénure d'ammonium, telle que décrite précédemment.

15 Selon un autre aspect, l'invention vise également une méthode pour traiter un produit à base de cellulose, de préférence le papier ou le carton, dans laquelle on met en contact dudit produit à base de cellulose un bain d'enduction comprenant au moins un liant, un agent insolubilisant, et, éventuellement, un pigment, caractérisée en ce que l'agent insolubilisant est une composition aqueuse contenant un carbonate de zirconium et d'un sel de métal alcalin, et un halogénure d'ammonium, telle que décrite précédemment.

20 Selon un aspect préféré de mise en œuvre de l'invention, l'agent insolubilisant est une composition aqueuse contenant un carbonate de zirconium et de potassium, et du chlorure d'ammonium.

25 Un bain d'enduction est un mélange aqueux comprenant au moins un liant, un agent insolubilisant, et éventuellement, un pigment, ainsi que, éventuellement, des additifs fonctionnels. Généralement, les pigments utilisés sont choisis parmi le kaolin, le carbonate de calcium, le dioxyde de titane ainsi que leurs mélanges. D'autres pigments comme l'alumine hydratée, le satin blanc, des silicates ou des pigments synthétiques peuvent être également utilisés pour des applications particulières.

30 Les liants peuvent être d'origine naturelle ou synthétique.

Parmi les liants naturels, on peut citer l'amidon, l'amidon modifié (par exemple oxydée, modifiée par des enzymes), la protéine de soja et la caséine.

5 Plus couramment, on utilise des liants synthétiques tels que les latex styrène-butadiène, les latex acétate de polyvinyle, les latex d'acrylate ou encore l'alcool polyvinylique.

Selon un aspect préféré, les liants utilisés dans la présente invention peuvent être choisis parmi les latex modifiés fonctionnellement, par exemple avec des groupes hydroxyle, particulièrement avec des groupes
10 carboxyle, notamment des groupes carboxylates de sodium. A titre d'exemple, on peut citer le latex styrène-butadiène DL 950 commercialisé par la Société DOW.

Les bains d'enduction utilisables dans la présente invention peuvent comprendre également des additifs, tels que des dispersants, des
15 modificateurs de viscosité (carboxyméthylcellulose, hydroxyéthylcellulose par exemples), des lubrifiants, des bactéricides, des agents contrôleurs de pH, des agents répulsifs, des agents brillants, des colorants ou des antimousses.

Le pH desdits bains d'enduction est généralement compris entre 7 et 9, de préférence entre 7 et 8,6.

20 Généralement, la quantité d'agent insolubilisant de la présente invention dans le bain d'enduction est comprise entre 1 à 20 parts en tel quel pour 100 parts de liant en sec, de préférence entre 3 à 15 parts en tel quel pour 100 parts de liant en sec.

Le bain d'enduction est appliqué par des méthodes connues en
25 soi. On peut citer, à titre d'exemple, le procédé avec rouleau applicateur, presse encolleuse (« size press ») ou premetering size press.

L'invention est illustrée par les exemples ci-dessous de manière non limitative.

Exemple 1 : préparation d'une solution de carbonate de zirconium et de potassium contenant 8,5% de ZrO_2 sec sur le tel quel et 4 moles de bicarbonate par mole de zirconium

5 On ajoute sous agitation et à température ambiante, 0,78 g d'acide tartrique à 41,32 g d'eau. Ensuite, on additionne 26,70 g de bicarbonate de potassium puis 20,50 g de carbonate de zirconium basique (38 à 42% de ZrO_2 ; Astron). Lorsque l'addition est terminée, on chauffe la solution à 70°C pendant 3 heures.

10 On refroidit à 30°C et on additionne sous agitation 10,70 g de chlorure d'ammonium. On maintient l'agitation jusqu'à dissolution complète du chlorure d'ammonium.

On obtient 100 g d'une solution limpide, incolore, ayant une faible odeur d'ammoniaque, un pH de 8,2 environ, un extrait sec de 32,8 % et une
15 turbidité NTU de 6.

Exemple d'application

On a utilisé un carbonate de calcium commercialisé par la Société
20 Omya (Hydrocarb® 90), un kaolin commercialisé par la Société Huber Engineered Materials (Hydragloss®), un latex styrène-butadiène commercialisé par la Société Dow (DL 950), de la carboxyméthylcellulose (CMC) commercialisée par la Société Noviant (Finfix® 10).

Différentes formulations C1 à C4 ont été préparées dont les
25 compositions sont données dans le tableau 1 ci-dessous. Les quantités sont données en part sèche.

La formulation C1 ne contient pas d'insolubilisant.

La formulation C2 correspond à la mise en œuvre d'une composition insolubilisante selon l'invention (exemple 1).

La formulation C3 correspond à la mise en œuvre d'une composition aqueuse de carbonate de zirconium et d'ammonium commerciale contenant 19 % de ZrO₂ sec sur le tel quel, un extrait sec de 30,85 % et un pH de 9,5.

5 La formulation C4 correspond à la mise en œuvre d'une solution aqueuse de carbonate de zirconium et de potassium préparée selon le mode opératoire de l'exemple 1 mais sans addition de chlorure d'ammonium, contenant 11 % de ZrO₂ sec sur le tel quel, un extrait sec de 53,7 % et un pH de 9.

10

Tableau 1

	C1	C2	C3	C4
carbonate de calcium	50	50		
Kaolin	50	50	50	50
Latex	10	10	10	10
CMC	0,35	0,35	0,35	0,35
insolubilisant (exemple 1)		0,9		
insolubilisant AZC			0,2	
insolubilisant (sans additif)				1,2
pH	8,98	8,45	9,17	8,8

15 Dans les exemples, on a utilisé un papier non couché présentant un grammage de 80 g/m².

Le couchage du papier a été effectué avec les formulations C1 à C4 avec une dépose d'environ 26 g/m² à l'aide d'une tige filetée, suivi d'un séchage en étuve à 105 °C dans un four pendant 2 minutes.

20 Sur le papier couché, on a ensuite déterminé l'abrasion humide Taber.

L'abrasion humide Taber a été effectuée selon la norme française Q 03-055 modifiée, avec des éprouvettes annulaires de diamètres extérieur et intérieur respectivement de 120 et de 7 mm, pendant 10 tours, des molettes CS O, sous une pression de 1N, en présence de 10 ml d'eau, suivie d'un rinçage avec 10 ml d'eau; on recueille ces 20 ml d'eau que l'on complète à 25 ml d'eau puis on détermine la turbidité de ces 25 ml d'eau avec un turbidimètre Hach. La turbidité trouvée est exprimée en unités NTU (plus les valeurs de turbidité sont faibles, meilleure est la résistance) et les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau 2 ci-dessous.

10

Tableau 2

	C1	C2	C3	C4
Turbidité (NTU)	237	42	120	165

15

L'analyse des résultats mentionnés dans le tableau 2 montre que, par rapport aux saucés de couchage préparées selon les techniques de l'art antérieur, à dose équivalente de ZrO_2 en part sèche, la composition insolubilisante C2 selon l'invention permet d'obtenir un papier couché présentant une meilleure résistance à l'abrasion humide.

20

D'autres avantages de la présente invention sont une préparation très rapide et une très faible odeur d'ammoniaque par rapport à une solution aqueuse de carbonate de zirconium et d'ammonium.

REVENDEICATIONS

1. Composition aqueuse contenant un carbonate de zirconium
5 et d'un sel de métal alcalin, préparé à partir d'un composé de zirconium et d'un
bicarbonate de métal alcalin avec un rapport molaire bicarbonate sur zirconium
égal ou supérieur à 4 : 1, et un halogénure d'ammonium avec un rapport
molaire halogénure sur zirconium égal ou supérieur à 2 : 1.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce
10 que le composé de zirconium est choisi parmi un carbonate de zirconium
basique, un oxychlorure de zirconium ($ZrOCl_2$) ou un sulfate de zirconium
basique, le bicarbonate de métal alcalin est choisi parmi un bicarbonate de
potassium ou un bicarbonate de sodium, et l'halogénure d'ammonium est choisi
15 parmi le chlorure d'ammonium, le bromure d'ammonium, le fluorure
d'ammonium, l'iodure d'ammonium et leurs mélanges.

3. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce
que le composé de zirconium est un carbonate de zirconium basique, le
bicarbonate de métal alcalin est un bicarbonate de potassium et l'halogénure
d'ammonium est le chlorure d'ammonium.

20 4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à
3, caractérisée en ce que le rapport molaire halogénure sur zirconium est
compris entre 2 : 1 et 5 : 1 et le rapport molaire bicarbonate sur zirconium est
compris entre 4 : 1 et 6 : 1.

5. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce
25 que le rapport molaire halogénure sur zirconium est compris entre 2,5 : 1 et
3,5 : 1 et le rapport molaire bicarbonate sur zirconium est égal à 4 : 1.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à
5, caractérisée en ce que le pH de ladite composition est supérieur à 7 et
inférieur à 10, et que la concentration exprimée en ZrO_2 est de 4 à 12 % en
30 poids.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à
6, caractérisée en ce qu'elle contient en outre un stabilisant.

8. Procédé de préparation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il comprend une étape consistant à faire réagir le composé de zirconium sur une solution aqueuse de bicarbonate de métal alcalin avec un rapport molaire bicarbonate sur zirconium égal ou supérieur à 4 : 1, et une étape d'addition de l'halogénure d'ammonium, avec un rapport molaire halogénure sur zirconium égal ou supérieur à 2 : 1.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le composé de zirconium est choisi parmi le carbonate de zirconium basique, l'oxychlorure de zirconium ($ZrOCl_2$) et le sulfate de zirconium basique, le bicarbonate de métal alcalin est choisi parmi le bicarbonate de potassium et le bicarbonate de sodium et l'halogénure d'ammonium est choisi parmi le chlorure d'ammonium, le bromure d'ammonium, le fluorure d'ammonium, l'iodure d'ammonium et leurs mélanges.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le composé de zirconium est le carbonate de zirconium basique, le bicarbonate de métal alcalin est le bicarbonate de potassium et l'halogénure d'ammonium est le chlorure d'ammonium.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, caractérisé en ce qu'il comprend l'addition d'un stabilisant.

12. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 comme agent insolubilisant dans une composition aqueuse de traitement d'un produit à base de cellulose.

13. Utilisation selon la revendication 12, caractérisée en ce que le produit à base de cellulose est choisi parmi le papier et le carton.

14. Utilisation selon la revendication 12 ou 13, caractérisée en ce que ladite composition de traitement est un bain d'enduction.

15. Utilisation selon la revendication 14, caractérisée en ce que le bain d'enduction est destiné à l'imprégnation ou au couchage du papier ou du carton.

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement
national

FA 695512
FR 0756550

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		
Y,D	US 6 113 989 A (SINKO JOHN [US]) 5 septembre 2000 (2000-09-05) * abrégé * * revendication 1 *	1-15	C01G25/00 C01C1/16 D21H21/20
Y,D	FR 1 378 117 A (OXFORD PAPER CO) 13 novembre 1964 (1964-11-13) * page 3, ligne 37 - ligne 85 *	1-15	
Y,D	FR 2 088 550 A (BRITISH ALUMINIUM CO LTD BRITISH ALUMINIUM CO LTD [GB]) 7 janvier 1972 (1972-01-07) * page 2, ligne 9 - ligne 14 * * page 4, ligne 1 - ligne 10 * * revendication 1 *	1-15	
Y	US 5 733 666 A (SINKO JOHN [US]) 31 mars 1998 (1998-03-31) * le document en entier *	1-15	
Y	US 5 759 705 A (SINKO JOHN [US]) 2 juin 1998 (1998-06-02) * revendications *	1-15	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Y	US 3 298 957 A (GENS THEODORE A) 17 janvier 1967 (1967-01-17) * abrégé * * revendication 1 *	1-15	D21H C01C C01G
A	US 4 737 491 A (LEPPAEVUORI SIRKKA L [FI] ET AL) 12 avril 1988 (1988-04-12) * le document en entier *	1-15	
A	US 4 844 970 A (GOLDSTEIN JOEL E [US] ET AL) 4 juillet 1989 (1989-07-04) * le document en entier *	1-15	
	-/--		
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
28 avril 2008		Naeslund, Per	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date	
autre document de la même catégorie		de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		
		& : membre de la même famille, document correspondant	



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement national

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

FA 695512
FR 0756550

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	US 4 021 398 A (GILMAN WILLIAM S ET AL) 3 mai 1977 (1977-05-03) * le document en entier * -----	1-15	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		28 avril 2008	Naeslund, Per
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</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 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</p>			

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14) 3

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0756550 FA 695512**

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 28-04-2008

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
US 6113989 A	05-09-2000	AU 5800898 A CA 2276439 A1 WO 9829489 A1	31-07-1998 09-07-1998 09-07-1998
FR 1378117 A	13-11-1964	DE 1260291 B NL 296133 A	
FR 2088550 A	07-01-1972	GB 1337983 A US 3741782 A	21-11-1973 26-06-1973
US 5733666 A	31-03-1998	US 5759705 A	02-06-1998
US 5759705 A	02-06-1998	US 5733666 A	31-03-1998
US 3298957 A	17-01-1967	AUCUN	
US 4737491 A	12-04-1988	CA 1256654 A1 DE 3520313 A1 DK 264585 A FI 842509 A SE 503371 C2 SE 8503068 A	04-07-1989 09-01-1986 21-12-1985 21-12-1985 03-06-1996 21-12-1985
US 4844970 A	04-07-1989	BR 8900087 A EP 0324382 A2 JP 3062875 A	05-09-1989 19-07-1989 18-03-1991
US 4021398 A	03-05-1977	AUCUN	