

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 896 499**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **06 00570**

⑤1 Int Cl⁸ : C 07 C 69/54 (2006.01), C 07 D 233/32, C 09 D 133/04, C 09 J 133/04, D 06 C 29/00, C 14 C 11/00

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 23.01.06.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 27.07.07 Bulletin 07/30.

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) : *ARKEMA Société anonyme* — FR.

⑦2 Inventeur(s) : PAUL JEAN MICHEL.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : ARKEMA FRANCE.

⑤4 COMPOSITIONS A BASE DE (METH)ACRYLATES D'ALKYLIMIDAZOLIDONE.

⑤7 L'invention concerne les monomères (méth)acryliques spéciaux, plus particulièrement des solutions de (méth)acrylates d'alkylimidazolidone dans des esters (méth)acryliques lourds, ainsi que leur préparation à partir de solutions de (méth)acrylates d'alkylimidazolidone dans l'eau ou dans des esters (méth)acryliques légers. Les solutions de l'invention sont particulièrement intéressantes dans les applications peintures ou vernis polymérisant sous radiations UV ou sous faisceau d'électrons.

FR 2 896 499 - A1

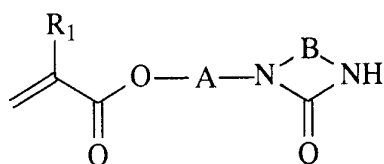


Domaine de l'invention

L'invention concerne les monomères (méth)acryliques spéciaux et a trait plus particulièrement à des solutions de (méth)acrylates d'alkylimidazolidone dans des esters (méth)acryliques, ainsi qu'à leur préparation et leurs applications.

5 Art antérieur et problème technique

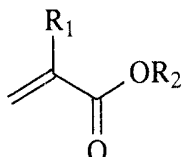
Il est connu, par exemple d'après les documents EP 1 293 502, EP 433 135, EP 712 846, EP 650 962 ou EP 619 309, de préparer les acrylates ou les méthacrylates (désignés par (méth)acrylates) d'alkylimidazolidone de formule (I) :



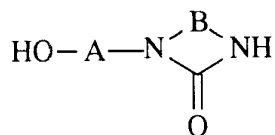
10

dans laquelle R_1 est un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle, et A et B représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupement alkylène à chaîne droite ou ramifiée ayant de 2 à 5 atomes de carbone, selon un procédé de transestérification par réaction d'au moins un (méth)acrylate

15 d'alkyle de formule (II) :



dans laquelle R_1 a la signification précitée et R_2 est un groupement alkyle à chaîne droite ou ramifiée ayant de 1 à 4 atomes de carbone, avec un alcool hétérocyclique de formule (III) :



20

dans laquelle A et B ont les significations précitées, en présence d'un catalyseur.

Lorsque le (méth)acrylate (II) est en large excès par rapport à l'alcool hétérocyclique (III), on obtient à la fin de la réaction une composition comprenant une solution de (méth)acrylate d'alkylimidazolidone de formule (I) dans le (méth)acrylate (II).

25

Ainsi, les (méth)acrylates d'alkylimidazolidone sont généralement commercialisés dans un (méth)acrylate léger (II). Plus particulièrement, le méthacrylate d'éthyl-1-imidazolyl-2-one (MEIO), préparé à partir de méthacrylate de méthyle (MAM), est commercialisé en solution dans le méthacrylate de méthyle (MAM).

5 Il est connu de substituer le méthacrylate de méthyle par de l'eau dans des compositions comprenant un (méth)acrylate d'alkylimidazolidone et du méthacrylate de méthyle, obtenues selon un procédé de transestérification.

Selon le document EP 1 241 163, la méthode consiste à éliminer la quasi-totalité du méthacrylate de méthyle par distillation sous vide dans des conditions de
10 température/pression de 40°C à 60°C / 760 à 60 mm de Hg, puis à ajouter l'eau. La composition finale obtenue contient plus de 50 % d'eau.

Selon le document EP 902 017, la méthode consiste à introduire une petite quantité d'eau dans le mélange comprenant le (méth)acrylate d'alkylimidazolidone et le méthacrylate de méthyle, puis à éliminer le méthacrylate de méthyle par distillation sous
15 forme d'azéotrope avec l'eau, tout en introduisant en continu de l'eau. La composition finale obtenue contient environ 48 % d'eau.

Les (méth)acrylates d'alkylimidazolidone sont connus pour leur rôle dans la constitution de polymères utilisables comme revêtements et adhésifs, dans le domaine du papier et des textiles, pour leur utilisation comme agents de traitements du cuir et
20 dans la production de peintures en émulsion.

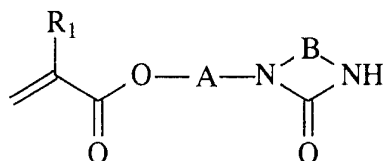
Les (méth)acrylates d'alkylimidazolidone en solution dans l'eau ou dans un (méth)acrylate léger, tel que le méthacrylate de méthyle, présentent cependant des inconvénients lors de leur mise en œuvre. En particulier, selon l'utilisation finale, l'eau présente l'inconvénient d'une évaporation lente et le méthacrylate de méthyle possède
25 une faible tension de vapeur et conduit à l'émission de composés organiques volatiles (VOC).

Il a maintenant été trouvé de nombreux avantages à substituer l'eau ou le (méth)acrylate léger par un monomère (méth)acrylique plus lourd et polymérisant facilement sous radiation, dans les formulations de (méth)acrylates d'alkylimidazolidone
30 dans l'eau ou dans un (méth)acrylate léger. Le monomère (méth)acrylique plus lourd jouant le rôle de solvant réactif et polymérisable sous radiation ou sous faisceau d'électrons, permet de conférer des caractéristiques particulières à la composition ainsi

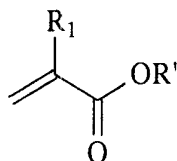
obtenue, notamment d'étendre le domaine d'utilisation des (méth)acrylates d'alkylimidazolidone à celui des formulations polymérisables sous UV ou sous faisceau d'électrons, plus particulièrement dans le domaine des peintures. Les problèmes résultants de l'émission de VOC sont ainsi évités.

5 Résumé de l'invention

La présente invention a donc pour objet une composition comprenant un (méth)acrylate d'alkylimidazolidone de formule (I)



dans laquelle R_1 est un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle, et A et B
 10 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupement alkylène à chaîne droite ou ramifiée ayant de 2 à 5 atomes de carbone,
 en solution dans un (méth)acrylate de formule (IV)



dans laquelle R_1 est un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle, et R' est un
 15 radical alkyle à chaîne droite ou ramifiée ayant de 9 à 40 atomes de carbone ou un radical aliphatique cyclique, alcényle, aryle, alkyle-aryle ou aryle alkyle ayant de 2 à 40 atomes de carbone, ces radicaux pouvant être substitués et pouvant contenir des hétéroatomes.

Avantageusement, la composition contient de 20 à 80 % en poids de
 20 (méth)acrylate d'alkylimidazolidone de formule (I) et de sous-produits monomériques porteurs d'une fonction uréido, de préférence, de 30 à 60 % en poids, et plus particulièrement de 45 à 55 % en poids. Les sous-produits monomériques porteurs d'une fonction uréido sont les sous-produits inhérents à la fabrication du (méth)acrylate d'alkylimidazolidone de formule (I) par transestérification. Ils résultent de l'addition de
 25 type Michaël de la fonction amine secondaire du cycle imidazolidone sur une autre molécule de (méth)acrylate d'alkylimidazolidone (I) ou sur une molécule de (méth)acrylate d'alkyle (II). Généralement, ces sous-produits sont présents à une teneur

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront mieux à la lecture de la description qui suit.

Exposé détaillé de l'invention

Comme exemples de composé (I), on peut citer ceux pour lesquels le
5 groupement A est un groupement alkylène ayant 2 atomes de carbone, et plus particulièrement le méthacrylate d'éthyl-1- imidazolidyl-2-one (MEIO).

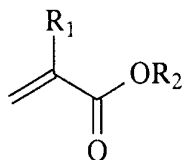
Comme exemples de radicaux R' dans la formule (IV), on peut citer les radicaux
10 lauryle, stéaryle, dodécyle, béhényle, isobornyle, phényle, naphtyle, naphtyloxyalkyle comprenant un groupement alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 10 atomes de carbone.

Les acrylates de formule (IV) sont préférés, et plus particulièrement l'acrylate d'isobornyle.

Une composition préférée comprend de 45 à 55 % en poids de MEIO et de sous-
15 produits monomériques porteurs d'une fonction uréido, et de 55 à 45 % de (méth)acrylate d'isobornyle ; de préférence la teneur en MEIO est supérieure à 35 % .

Les compositions selon l'invention peuvent contenir un ou plusieurs inhibiteurs
de polymérisation, tel que la phénothiazine, l'hydroquinone l'éther monométhyle d'hydroquinone, le diterbutyl para-crésol, la paraphénylène diamine, le TEMPO
(2,2,6,6-tétraméthyl-1-piperidinyloxy) et le di-tertiobutylcatéchol, ou les dérivés du
20 TEMPO. La teneur en inhibiteurs de polymérisation est comprise entre 100 et 2000 ppm par rapport au mélange final, de préférence de 200 à 600 ppm.

Les solutions de (méth)acrylate d'alkylimidazolidone de formule (I) dans un
(méth)acrylate (IV) sont préparées à partir de solutions initiales de (méth)acrylate
d'alkylimidazolidone de formule (I) dans l'eau ou dans un (méth)acrylate de formule (II)



25

dans laquelle R₁ est un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle et R₂ est un groupement alkyle à chaîne droite ou ramifiée ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

Le procédé consiste à substituer l'eau ou le (méth)acrylate de formule (II) par un (méth)acrylate de formule (IV).

De préférence, le (méth)acrylate (II) est un (méth)acrylate léger tel que le (méth)acrylate de méthyle ou le (méth)acrylate d'éthyle.

La teneur en (méth)acrylate d'alkylimidazolidone et de sous-produits monomériques porteurs d'une fonction uréido dans la solution initiale n'est pas critique, elle est généralement de 20 à 80 %, de préférence de 40 à 60 % et plus particulièrement de 45 à 55 %. La solution initiale peut être stabilisée avec un ou plusieurs inhibiteurs de polymérisation parmi lesquels on peut citer la phénothiazine, l'hydroquinone l'éther monométhyle d'hydroquinone, le diterbutyl para-crésol, la paraphénylène diamine, le TEMPO (2,2,6,6-tétraméthyl-1-piperidinyloxy) et le di-tertiobutylcatéchol, ou les dérivés du TEMPO.

Les solutions initiales de (méth)acrylate d'alkylimidazolidone de formule (I) dans l'eau ou dans un (méth)acrylate léger de formule (II) peuvent être obtenues selon l'un des procédés connus de l'homme du métier, tels que cités précédemment, ou sont disponibles commercialement.

Le procédé selon l'invention peut être mis en œuvre selon différents modes de réalisation.

Selon un premier mode de réalisation, la solution de (méth)acrylate d'alkylimidazolidone dans un (méth)acrylate (II), et le (méth)acrylate (IV) de substitution sont chargés initialement dans un réacteur et le (méth)acrylate léger est éliminé par distillation sous vide. La pression est ajustée de façon à ne pas dépasser une température comprise entre 50°C et 80°C dans le mélange lors de la distillation. On peut opérer dans un réacteur agité ou à l'aide d'un évaporateur rotatif ou à film mince.

Selon un second mode de réalisation, la solution de (méth)acrylate d'alkylimidazolidone dans un (méth)acrylate (II) est introduite dans un réacteur et une partie du (méth)acrylate (II) est distillée ; avantageusement, 20 à 70 % du (méth)acrylate (II) présent dans la solution de (méth)acrylate d'alkylimidazolidone, et de préférence 40 à 60 % sont distillés au cours de cette étape. Puis, le (méth)acrylate (IV) de substitution est ajouté en continu, tout en continuant la distillation du (méth)acrylate (II).

On peut procéder de la même façon avec des solutions de (méth)acrylate d'alkylimidazolidone dans l'eau.

Dans les deux modes de réalisation, un bullage d'air, éventuellement appauvri (8 à 9 % O₂) est effectué.

Un strippage final, consistant en un épuisement des composés légers avec de l'air appauvri contenant 8 à 9 % d'O₂ peut être mis en œuvre permettant de compléter
5 l'élimination du (méth)acrylate (II) dans le mélange.

La teneur résiduelle en (méth)acrylate (II) dans la solution obtenue est généralement inférieure à 5 %, de préférence inférieure à 1 %.

Les compositions selon l'invention et les solutions obtenues selon le procédé de l'invention présentent de nombreux avantages du point de vue de leurs propriétés
10 applicatives, plus particulièrement dans le domaine des peintures, en raison de la présence du (méth)acrylate (IV) qui joue un rôle de solvant réactif, polymérisable par chauffage en présence d'un initiateur radicalaire, ou sous radiation UV ou visible en présence de photoamorceurs, ou sous faisceau d'électrons.

Les exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la
15 portée.

Exemples de réalisation

Les abréviations suivantes y sont utilisées :

HEIO : 1-(2-hydroxyéthyl)-imidazolidyl-2-one

MEIO : méthacrylate d'éthyl-1- imidazolidyl-2-one

20 NORSOCRYL[®]104 : solution à 50 % massique de méthacrylate d'éthyl-1-imidazolidyl-2-one et d'impuretés monomériques du type uréido dans du méthacrylate de méthyle.

MAM : méthacrylate de méthyle

EMHQ : éther méthylique d'hydroquinone

25 PTZ : phénothiazine

AISOBOR : acrylate d'isobornyle

MAISOBOR : méthacrylate d'isobornyle

Les pourcentages sont exprimés en pourcentages massiques.

Exemple 1

30 Dans un appareillage constitué d'un évaporateur rotatif, on charge 1000 g de NORSOCRYL[®]104 et 480 g d'AISOBOR.

On distille le MAM à une température du mélange de pied de 50°C en ajustant la pression de service (de 60 mm Hg à 15 mmHg en final).

En fin de distillation du MAM, et après refroidissement, on récupère une solution homogène limpide qui contient 42 % de MEIO, 3 % de MAM, 49 %
5 d'AISOBOR, 2 % de HEIO et 4 % d'impuretés.

Exemple 2

On utilise un évaporateur rotatif de plus grande capacité de type QUICKFIT M200 de capacité 20 litres et de vitesse de rotation 12-95 tours par minute.

On charge 8,0 kg de NORSOCRYL[®]104 qui contient 39,6 % de MEIO, 1,0 %
10 de HEIO, 52,3 % de MAM, 0,017 % de EMHQ et 0,046 % de PTZ.

La température au sein de l'évaporateur est maintenue entre 40 et 56°C en ajustant la pression de service entre 23 et 34 mbar (P absolue). On distille 4,02 kg de MAM en 3h45min.

On charge alors 4,0 kg d'AISOBOR en 15 min. Après 20 min d'agitation, on
15 refroidit le mélange à 30°C, et on le vidange après avoir ramené la pression à la pression atmosphérique. Pendant tout l'essai on maintient un bullage d'air dans le mélange.

On obtient à la fin 7,83 kg de mélange ayant la composition massique suivante:

- MEIO : 37,5 %
- 20 - AISOBOR : 54,1 %
- MAM : 1,0 %
- Autres : 7,2 %
- EMHQ : 0,023 %
- PTZ : 0,043 %

25 Exemple 3

L'exemple 1 est repris en remplaçant l'AISOBOR par du MAISOBOR.

On obtient un mélange contenant :

- MEIO : 38,0 %
- MAISOBOR : 54,0 %
- 30 - MAM : 0.5 %
- Autres : 7,5 %
- EMHQ : 0,022 %

- PTZ: 0,044 %

Exemple 4

La préparation du mélange est ici réalisée dans un réacteur agité chauffé par circulation d'huile dans une double enveloppe surmonté d'une colonne à distiller.

On charge 387 g de NORSOCRYL[®]104 qui contient 39,6 % de MEIO, 1,0 % de HEIO, 52,3 % de MAM, 0,017 % de EMHQ et 0,046 % de PTZ. On maintient un bullage d'air dans le réacteur durant toute l'opération et on chauffe le milieu à une température qui devra rester comprise entre 70 et 75°C.

10 Pour ce faire, on baisse progressivement la pression de service de 300 mm Hg à 50 mm Hg.

Le MAM est éliminé par distillation. Lorsqu'on a distillé 184 ml de MAM, on commence l'introduction en continu de 186 g d'AIOSBOR pendant une heure. Lorsque tout l'AIOSBOR a été introduit, on augmente le bullage d'air afin d'éliminer les traces de MAM résiduel. Le strippage est effectué sous 15 mm Hg de pression. Le produit final se présente sous la forme d'un liquide homogène limpide et jaune contenant 0,5 % de MAM résiduel.

Exemple 5

Dans un réacteur agité chauffé par double enveloppe, on charge 600 kg de NORSOCRYL[®]104 et on porte la température dans le réacteur aux environs de 38°C (pression tête de colonne 50 mm Hg) tout en distillant une partie du MAM contenu dans le NORSOCRYL[®]104. Lorsque la quantité de MAM distillée atteint 150 kg, on charge 150 kg d'AIOSBOR dans le réacteur. On poursuit la distillation du MAM en abaissant progressivement la pression de service jusqu'à 30 mm Hg en tête de colonne afin de ne pas dépasser 50°C dans le réacteur. Lorsque la température du réacteur atteint 50°C, on introduit en une fois 100 kg d'AIOSBOR. La quantité de MAM qui a été distillée durant cette étape est de 103 kg. On poursuit à nouveau la distillation du MAM en baissant progressivement la pression jusqu'à 20 mm Hg en tête de colonne.

20

25

30 Lorsque la température du réacteur atteint 70°C, le MAM supplémentaire distillé représente 38,5 kg. On introduit alors 41,9 kg d'AIOSBOR dans le réacteur. On effectue ensuite un strippage afin d'éliminer le MAM résiduel.

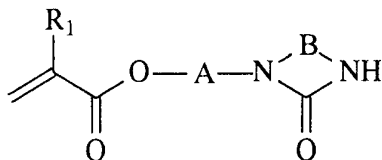
Durant toute la durée de l'opération, la colonne est stabilisée avec une solution d'EMHQ dans l'AIOSBOR et un bullage d'air appauvri à 7% d'oxygène en volume. est effectué dans le réacteur.

Le mélange final contient :

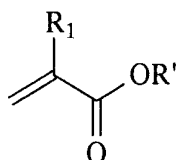
- 5 - MEIO : 40 %
- AIOSBOR : 50,0 %
- MAM : 0,7 %
- Autres : 9,3 %
- EMHQ : 0,015 %
- 10 - PTZ : 0,035 %

REVENDEICATIONS

1. Composition comprenant un (méth)acrylate d'alkylimidazolidone de formule (I)

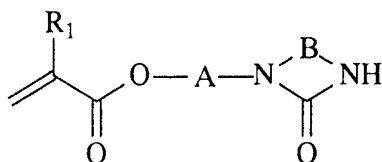


- 5 dans laquelle R_1 est un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle, et A et B représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupement alkylène à chaîne droite ou ramifiée ayant de 2 à 5 atomes de carbone, en solution dans un (méth)acrylate de formule (IV)



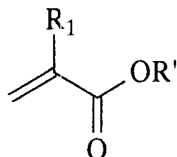
- 10 dans laquelle R_1 est un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle, et R' est un radical alkyle à chaîne droite ou ramifiée ayant de 9 à 40 atomes de carbone ou un radical aliphatique cyclique, alcényle, aryle, alkyle-aryle ou aryle alkyle ayant de 2 à 40 atomes de carbone, ces radicaux pouvant être substitués et pouvant contenir des hétéroatomes.
- 15 2. Composition selon la revendication 1 comprenant de 20 à 80 % en poids de (méth)acrylate d'alkylimidazolidone de formule (I) et de sous-produits monomériques porteurs d'une fonction uréido, de préférence de 30 à 60 % en poids.
- 20 3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le composé de formule (I) est le méthacrylate d'éthyl-1-imidazolidyl-2-one.
4. Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que dans la formule (IV), le radical R' est lauryle, stéaryle, dodécyle, béhényle, isobornyle, phényle, naphthyle, naphtyloxyalkyle comprenant un groupement alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 10 atomes de carbone.
- 25 5. Composition selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le (méth)acrylate (IV) est l'acrylate d'isobornyle.

6. Composition selon l'une des revendications 1 à 5 comprenant en outre un inhibiteur de polymérisation, tel que la phénotiazine, l'hydroquinone l'éther monométhyle d'hydroquinone, le diterbutyl para-crésol, la paraphénylène diamine, le TEMPO (2,2,6,6-tétraméthyl-1-piperidinyloxy) et le di-
 5 tertiobutylcatéchol, ou les dérivés du TEMPO.
7. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que la teneur en inhibiteur est comprise entre 100 et 2000 ppm par rapport au mélange final, de préférence entre 200 et 600 ppm.
8. Procédé de préparation de solutions de (méth)acrylate d'alkylimidazolidone de
 10 formule (I)



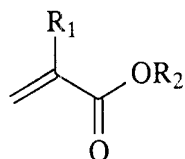
dans laquelle R_1 est un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle, et A et B représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupement alkylène à chaîne droite ou ramifiée ayant de 2 à 5 atomes de carbone,

- 15 dans un (méth)acrylate de formule (IV)



dans laquelle R_1 est un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle, et R' est un radical alkyle à chaîne droite ou ramifiée ayant de 9 à 40 atomes de carbone ou un radical aliphatique cyclique, alcényle, aryle, alkyle-aryle ou aryle alkyle
 20 ayant de 2 à 40 atomes de carbone, ces radicaux pouvant être substitués et pouvant contenir des hétéroatomes,

à partir de solutions de (méth)acrylate d'alkylimidazolidone de formule (I) dans l'eau ou dans un (méth)acrylate de formule (II)



dans laquelle R_1 est un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle et R_2 est un groupement alkyle à chaîne droite ou ramifiée ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

- 5 9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le (méth)acrylate d'alkylimidazolidone est le méthacrylate d'éthyl-1-imidazolidyl-2-one.
- 10 10. Procédé selon la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce que le (méth)acrylate (IV) est l'acrylate d'isobornyle.
- 10 11. Utilisation d'une composition selon l'une des revendications 1 à 7, ou d'une solution obtenue par le procédé selon l'une des revendications 8 à 10, dans la préparation de polymères utilisables comme revêtements et d'adhésifs, dans le traitement du papier et des textiles, comme agents de traitement du cuir et dans la production de peintures ou vernis polymérisables par chauffage ou sous radiation UV ou visible, ou sous faisceau d'électrons.
- 15 12. Composition comprenant de 45 à 55 % en poids de méthacrylate d'éthyl-1-imidazolidyl-2-one et de sous-produits monomériques porteurs d'une fonction uréido, et de 55 à 45 % en poids de (méth)acrylate d'isobornyle.



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement
national

FA 677093
FR 0600570

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	US 2003/235686 A1 (CASPARI DIRK ET AL) 25 décembre 2003 (2003-12-25) * page 3; exemples 1-7,9,10 * * revendications 1-4,12 * * page 1, alinéa 1 * -----	1,3-5, 8-11	C07C69/54 C07D233/32 C09D133/04 C09J133/04 D06C29/00 C14C11/00
D,Y	EP 1 293 502 A (ATOFINA) 19 mars 2003 (2003-03-19) * page 2, alinéas 14,15 * * revendications 1,2,4,18 * -----	1-12	
D,Y	EP 1 241 163 A (ROHM AND HAAS COMPANY) 18 septembre 2002 (2002-09-18) * pages 6-7; exemples 1,2 * -----	1-12	
D,Y	EP 0 902 017 A (ROHM AND HAAS COMPANY) 17 mars 1999 (1999-03-17) * pages 3-5; exemples 1-3 * -----	1-12	
Y	FLICK, ERNEST W.: "Plastic Additives 2nd edition" 1993, NOYES PUBLICATIONS , XP002397080 * page 431; composé 506 * -----	1-12	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C07D C07C C09J C09D
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
1 septembre 2006		Marzi, E	
<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>	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0600570 FA 677093**

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 01-09-2006

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
US 2003235686 A1	25-12-2003	AT 319753 T	15-03-2006
		DE 10218570 A1	20-11-2003
		DK 1357140 T3	03-07-2006
		EP 1357140 A2	29-10-2003

EP 1293502 A	19-03-2003	CN 1432570 A	30-07-2003
		CN 1727336 A	01-02-2006
		FR 2829134 A1	07-03-2003
		JP 2003113165 A	18-04-2003
		TW 575568 B	11-02-2004
		US 2003096931 A1	22-05-2003

EP 1241163 A	18-09-2002	AU 2128002 A	19-09-2002
		BR 0200842 A	25-03-2003
		CA 2374885 A1	16-09-2002
		CN 1375491 A	23-10-2002
		MX PA02002871 A	12-11-2004

EP 0902017 A	17-03-1999	AU 743962 B2	14-02-2002
		CN 1218023 A	02-06-1999
		DE 69811802 D1	10-04-2003
		DE 69811802 T2	13-11-2003
		JP 11171831 A	29-06-1999
		US 6509494 B1	21-01-2003
