

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication : **2 845 247**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **02 12203**

⑤① Int Cl⁷ : **A 23 B 7/10**, C 07 C 69/732, A 23 L 1/2165

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 02.10.02.

③① Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 09.04.04 Bulletin 04/15.

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) : *INTERSNACK KNABBER GEBACK
GMBH & CO. KG — DE et BIOVAL — FR.*

⑦② Inventeur(s) : *TRICOIT JEAN ROGER et ROUSSET
GERARD JUSTIN PROSPERE.*

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : *CABINET LAVOIX.*

⑤④ **PREPARATION ET UTILISATION D'ACIDE CHLOROGENIQUE DE POMMES DE TERRE.**

⑤⑦ Cette invention concerne un procédé de préparation
d'acide chlorogénique à partir de pommes de terre et l'utili-
sation d'acide chlorogénique pour prévenir ou inhiber les
réactions de brunissement des pommes de terre après cuis-
son, en particulier des flocons de pommes de terre déshy-
dratés.

FR 2 845 247 - A1



La présente invention a trait à la préparation et à l'utilisation d'acide chlorogénique pour prévenir le brunissement des pommes de terre après cuisson. Conformément à la présente invention, l'acide chlorogénique est plus particulièrement utilisé comme anti-oxydant dans la fabrication de flocons de pommes de terre déshydratés.

Il est bien connu que la plupart des denrées telles que les fruits et les légumes, en particulier les pommes de terre, ont une tendance à brunir lors de périodes de stockage prolongées. Ce phénomène est souvent appelé « réaction de brunissement ». Bien que le produit brun ne soit pas toxique et n'ait pas perdu sa valeur nutritionnelle, cette coloration lui donne néanmoins une apparence et un goût peu attractifs pour le consommateur. Les causes de ces réactions de brunissement ont fait l'objet d'études considérables et il est maintenant établi qu'une réaction enzymatique est principalement responsable de phénomène.

Le brunissement enzymatique des végétaux résulte de l'oxydation par l'oxygène moléculaire des composés phénoliques endogènes, tels que l'acide chlorogénique et la tyrosine, en quinones. Par la suite, ces quinones se polymérisent, provoquant l'apparition de pigments généralement bruns ou noirs. L'oxygène, les composés phénoliques et l'enzyme sont donc les trois facteurs essentiels nécessaires à la manifestation du brunissement. Ce phénomène ne se déclenche toutefois qu'après une décompartmentation cellulaire conduisant à la mise au contact des substrats phénoliques (vacuolaires) et du système enzymatique (cytoplasmique).

Certains fruits, comme le kiwi, n'ont pas tendance à brunir car ils n'ont pas ou peu de substrats. Les oranges ne brunissent pas à cause de la faible activité enzymatique au pH de ces fruits.

Chez la pomme de terre, on observe un brunissement enzymatique important si les surfaces du légume sont exposées à de l'oxygène avant cuisson. Une altération enzymatique est également observée dans les tubercules abîmés ou malades. Les polyphénol oxydases, notamment les phénolases, sont les principaux constituant du système enzymatique responsable de l'altération des substrats phénoliques en quinones ou autres

composants qui peuvent réagir avec des acides aminés de manière similaire aux sucres pour produire des produits de la réaction de Maillard.

5 L'acide chlorogénique est un puissant anti-oxydant utilisé en industrie agro-alimentaire, à l'exclusion des industries de transformation des pommes de terre.

Il est en effet connu que les pommes de terre sont fortement sensibles à un brunissement après cuisson. Cette pigmentation est due à la formation d'un complexe entre les ions ferriques (Fe^{3+}) et l'acide chlorogénique et/ou l'acide caféique, un produit d'hydrolyse de l'acide chlorogénique. Dans
10 les pommes de terre fraîchement cuites, un complexe incolore fer ferreux (Fe^{2+})-acide chlorogénique se forme avant d'être ensuite oxydé à l'air en complexe coloré fer ferrique - acide chlorogénique.

Du fait de la forte teneur en fer des pommes de terre, l'utilisation
15 d'acide chlorogénique pour prévenir le brunissement des pommes de terre n'a jamais été envisagée.

Les auteurs de la présente invention ont maintenant trouvé de
20 manière inattendue que l'acide chlorogénique peut être utilisé pour prévenir ou inhiber le brunissement des pommes de terre après cuisson.

Sans vouloir se lier à un mécanisme précis, ils ont remarqué que l'introduction d'acide chlorogénique sous forme d'émulsion, en particulier sous forme d'émulsion froide, au moment du passage au presse-purée permet de
25 protéger les pommes de terre de l'oxydation au moment de la phase finale de séchage.

L'invention concerne donc l'utilisation d'acide chlorogénique pour prévenir ou inhiber les réactions de brunissement des pommes de terre après cuisson. Préférentiellement, l'acide chlorogénique est utilisé au cours de la
30 fabrication de flocons de purée de pommes de terre déshydratés, notamment lors du passage au presse-purée. L'étape de pressage est une opération réalisée à environ 96°C, une température à laquelle les enzymes susceptibles de transformer l'acide chlorogénique en quinones sont dénaturées. D'autre part

le pressage est une opération très rapide (environ trois minutes). La complexation de l'acide chlorogénique puis l'oxydation du complexe formé n'aurait donc pas le temps d'avoir lieu. L'acide chlorogénique assure également un rôle d'anti-oxydant au cours de la phase finale de séchage, avant
5 l'emballage des flocons de purée de pommes de terre déshydratés sous azote.

L'invention fournit ainsi un procédé de fabrication de flocons de purée de pommes de terre déshydratés, dans lequel on ajoute de l'acide
10 chlorogénique comme anti-oxydant. En particulier, l'acide chlorogénique peut être ajouté aux pommes de terre après cuisson, dans des conditions permettant d'empêcher la complexation de l'acide chlorogénique par le fer et/ou l'oxydation des complexes ainsi formés.

Ces conditions consistent notamment à utiliser l'acide
15 chlorogénique sous forme d'émulsion froide. En outre, comme décrit plus haut, l'opération de pressage pour former la purée de pommes de terre est très rapide. La durée habituelle de cette opération est d'environ 3 minutes.

Un procédé selon l'invention comprend les étapes consistant à :
- nettoyer et éplucher des pommes de terre,
20 - trancher et/ou blanchir et refroidir lesdites pommes de terre,
- faire cuire les pommes de terre lavées, tranchées et/ou blanchies de manière à permettre un passage au presse-purée,
- passer au presse-purée les pommes de terre ainsi cuites, et
- déshydrater et transformer en flocons la purée ainsi obtenue ;
25 dans lequel de l'acide chlorogénique est ajouté entre l'étape de cuisson et l'étape de passage au presse-purée.

Préférentiellement l'acide chlorogénique provient des eaux de coupe et/ou de blanchiment des pommes de terre et/ou de la mélasse et/ou de la purée râclée qui sont des sous-produits issus du procédé de fabrication de
30 flocons de purée déshydratée. Il peut également s'agir d'acide chlorogénique de synthèse ou extrait d'autres végétaux.

Par « mélasse », on désigne le déchet sous forme de bouillie visqueuse obtenu par brossage des pommes de terre après pelage à la

vapeur. La mélasse contient un mélange de peau des pommes de terre et d'amidon cuit et cru.

Par « purée râclée », on entend la purée séchée récupérée sur les satellites équipant tous les cylindres sécheurs de pomme de terre.

5 L'acide chlorogénique est avantageusement ajouté dans une proportion comprise entre 0,01 % et 0,1 % par rapport au poids de matière sèche de pommes de terre.

La présente invention concerne donc également les flocons de purée de pommes de terre déshydraté susceptible d'être obtenus par un
10 procédé décrit ci-dessus.

L'invention propose en outre un procédé de préparation d'acide chlorogénique à partir d'eaux de coupe et/ou de blanchiment de pommes de terre. Un tel procédé est particulièrement avantageux puisqu'il constitue une
15 valorisation des eaux usagées issues de la transformation des pommes de terre, et qu'il permet en outre de fournir de l'acide chlorogénique avec une pureté minimale de 90%, ceci alors que l'acide chlorogénique commercial est extrêmement coûteux et de plus partiellement oxydé.

Le procédé de préparation d'acide chlorogénique selon l'invention
20 comprend l'étape consistant à réaliser une adsorption de l'acide chlorogénique sur un support solide ne retenant pas les minéraux. Cette étape permet de séparer l'acide chlorogénique des minéraux et des enzymes qui leurs sont associés.

Un support solide approprié est par exemple la
25 polyvinylpyrrolidone (pvp).

EXEMPLE 1: Utilisation d'acide chlorogénique comme anti-
oxydant dans un procédé de préparation de flocons de pommes de terre
30 **déshydratés**

On ajoute de l'acide chlorogénique dans la solution d'émulsification qui est introduite dans le dispositif presse-purée à raison de 0,01 % à 0,1 % en poids par rapport au poids de matière sèche.

Puis on ajoute 18 à 25 kg de monostéarate de glycérol fondu, environ 4 kg de pyrophosphate acide de sodium, 0,5 à 2 kg d'acide citrique et 0,5 à 2 kg de métabisulfite dissout dans 3 à 5 l d'eau, ainsi que de l'acide ascorbique et un antioxydant tel le BHA. On agite ensuite pendant 2 minutes.

5 Les ingrédients mélangés sont pompés dans le cylindre presse-purée avec un débit de 30 l/h pour un petit cylindre (1.000 kg/h de pommes de terre épluchées correspondant à 180 kg/h de flocons déshydratés) ou 90 l/h pour un gros cylindre (3.500 kg/h de pommes de terre épluchées correspondant à 660 kg/h de flocons déshydratés), tout en continuant à agiter
10 doucement.

EXEMPLE 2: Purification d'acide chlorogénique à partir des eaux de coupe ou des eaux de blanchiment de pommes de terre

15 Les procédés de préparation de flocons de pommes de terre déshydratés mettent en œuvre un blanchiment des pommes de terre tranchées, préalablement à leur cuisson. Cette étape de lavage par de l'eau chaude à 80°C génère des eaux usagées, ou eaux de blanchiment, qui contiennent principalement de l'amidon, de l'amylose et de l'amylopectine, ainsi que de l'acide chlorogénique (environ 2% de l'extrait sec des ces eaux de
20 blanchiment).

Les eaux résiduelles produites au moment de l'étape de tranchage/lavage des pommes de terre ("eaux de coupe"), au cours de la production de flocons de purée déshydratés ou d'autres produits dérivées de pommes de terre comme les chips, peuvent également être valorisées comme
25 source d'acide chlorogénique.

L'acide chlorogénique peut être purifié à partir de ces eaux de coupe ou de blanchiment par adsorption sur polyvinylpyrrolidone (pvp).

L'acide chlorogénique est fixé par adsorption sur pvp, sous sa forme insoluble dans l'eau (pvp ou POLYCLAR AT).

30 La polyvinylpyrrolidone se présente sous la forme d'un polymère possédant des sites électrophiles et nucléophiles, capable de former des liaisons avec de nombreux constituants et en particulier avec les composés

phénoliques. Ces derniers sont adsorbés avec des mécanismes différents suivant leur structure et leur degré de condensation.

La liaison hydrogène entre un proton phénolique et l'oxygène du groupement carbonyle de la pyrrolidone paraît comme le mécanisme principal permettant l'adsorption. Pour leur étude, les auteurs de l'invention ont utilisé de la pvp préalablement purifiée afin d'éliminer les fines particules et les ions métalliques. Le fractionnement se déroule par percolation dans une colonne. La pvp est mélangée à 50 % avec de la CELITE pour faciliter l'écoulement. Au cours du passage des eaux de coupe, les composés phénoliques sont totalement adsorbés, les sels les sucres et les acides organiques ne sont pas retenus. Une percolation d'eau permet de laver parfaitement la résine, il n'y a plus alors dans la colonne qu'un complexe « pvp-acide chlorogénique ».

Pour désorber sélectivement l'acide chlorogénique, différents solvants hydroalcooliques peuvent être utilisés. Le solvant le mieux adapté est constitué par le mélange éthanol-eau-acide chlorhydrique (70-30-1). Il permet une bonne désorption. Pour récupérer les composés phénoliques toujours fixés sur la résine, de la soude décinormale peut être utilisée. La solution d'acide chlorogénique obtenue est d'abord neutralisée à pH 7, puis concentrée sous vide afin d'obtenir une solution concentrée d'acide chlorogénique. L'acide chlorogénique est alors purifié par recristallisation dans l'eau chaude et cristallisé à 4°C. Les cristaux d'acide chlorogénique sont séchés dans une étuve sous vide afin d'obtenir de l'acide chlorogénique sous forme de poudre. Si la pureté de l'acide chlorogénique fabriquée est insuffisante, une deuxième recristallisation dans l'eau chaude permet d'obtenir la pureté souhaitée.

L'acide chlorogénique ainsi obtenu se présente sous la forme d'une poudre blanche de faible odeur, ayant un extrait sec de $92 \pm 4\%$ et une pureté minimale de 90% (analyse HPLC). L'acide chlorogénique est soluble à 4% dans l'eau à 20°C. Il est également soluble dans l'alcool mais peu soluble dans les huiles. Le pH d'une solution d'acide chlorogénique à 1% dans l'eau est 5,0.

REVENDIGATIONS

5 1. Utilisation d'acide chlorogénique pour prévenir ou inhiber les réactions de brunissement des pommes de terre après cuisson.

 2. Utilisation selon la revendication 1, pour prévenir ou inhiber les réactions de brunissement au cours de la fabrication de flocons de purée de pommes de terre déshydratés.

10 3. Procédé de fabrication de flocons de purée de pommes de terre déshydratés, comprenant l'addition d'acide chlorogénique aux pommes de terre après cuisson, dans des conditions permettant d'empêcher la complexation de l'acide chlorogénique par le fer et/ou l'oxydation des complexes ainsi formés.

15 4. Procédé selon la revendication 3, comprenant les étapes consistant à :

 - nettoyer et éplucher des pommes de terre,
 - trancher et/ou blanchir et refroidir lesdites pommes de terre,
 - faire cuire les pommes de terre lavées, tranchées et/ou
20 blanchies de manière à permettre un passage au presse-purée,
 - passer au presse-purée les pommes de terre ainsi cuites, et
 - déshydrater et transformer en flocons la purée ainsi obtenue ;
 dans lequel de l'acide chlorogénique est ajouté entre l'étape de cuisson et l'étape de passage au presse-purée.

25 5. Procédé selon la revendication 3 ou 4, dans lequel l'acide chlorogénique est ajouté dans une proportion comprise entre 0,01 % et 0,1 % par rapport au poids de matière sèche de pommes de terre.

 6. Procédé selon l'une des revendications 3 à 5, dans lequel l'acide chlorogénique provient des eaux de coupe et/ou de blanchiment des
30 pommes de terre et/ou de la mélasse et/ou de la purée râclée.

 7. Flocon de purée de pommes de terre déshydraté susceptible d'être obtenu par le procédé de l'une des revendications 3 à 5.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE PARTIEL

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

voir FEUILLE(S) SUPPLÉMENTAIRE(S)

N° d'enregistrement
national

FA 623823
FR 0212203

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendications concernées	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	GB 932 248 A (SALADA FOODS LTD) 24 juillet 1963 (1963-07-24) * page 1, ligne 84 - page 2, ligne 16; revendications * ---	1-7	A23B7/10 C07C69/732 A23L1/216
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 199732 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D13, AN 1997-347701 XP002245327 -& JP 09 143465 A (DAINIPPON INK & CHEM INC), 3 juin 1997 (1997-06-03) * abrégé * ---	1-5,7	
Y	US 6 197 358 B1 (DAYLEY KYLE E ET AL) 6 mars 2001 (2001-03-06) * colonne 2, ligne 65 - colonne 3, ligne 65 * * colonne 7, ligne 21 - ligne 39 * ---	3-5,7	
Y	HAYASE F.: "Antioxidative components of sweet potatoes" JOURNAL OF NUTRITIONAL SCIENCE AND VITAMINOLOGY, vol. 30, no. 1, 1984, pages 37-46, XP008018606 * le document en entier * ---	1-7	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) A23B A23L
Y	US 4 352 746 A (REHACEK JOSEF ET AL) 5 octobre 1982 (1982-10-05) * colonne 5, ligne 42-49; revendications; exemple 14 * --- -/--	3-5,7	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
25 juin 2003		Boddaert, P	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES			
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		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	

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C35)



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE PARTIEL

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

voir FEUILLE(S) SUPPLÉMENTAIRE(S)

N° d'enregistrement
national

FA 623823
FR 0212203

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendications concernées	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	DATABASE FSTA 'en ligne! INTERNATIONAL FOOD INFORMATION SERVICE (IFIS), FRANFURT/MAIN, DE; LANZANI A ET AL: "The antioxidant activity of chlorogenic acid isolated from sunflower seeds." Database accession no. 80-2-10-t0492 XP002245326 * abrégé * & RIVISTA ITALIANA DELLE SOSTANZE GRASSE 1979 STA. SPERIMENTALE OLI E GRASSI, MILAN, ITALY, vol. 56, no. 7, pages 273-275, ---	1-5,7	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
Y	LÖLIGER J.: "Analytical methods for quality control of dried potato flakes" AMERICAN POTATO JOURNAL, vol. 60, no. 7, 1983, pages 511-525, XP001159733 * le document en entier * ---	1-7	
Y	LUGASI A.: "Chlorogenic acid content and antioxidant properties of potato tubers as related to nitrogen fertilisation" ACTA ALIMENTARIA, vol. 28, no. 2, 1999, pages 183-195, XP008018603 * le document en entier * ---	1-7	
Y	BODART O.: "Effect of citric acid on after-cooking blackening of potatoes" REVUE DE L'AGRICULTURE, vol. 33, no. 5, 1980, pages 1061-1068, XP001159732 * le document en entier * --- -/--	1	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
25 juin 2003		Boddaert, P	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES 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 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			

1
EPO FORM 1503 12.99 (P04C35)



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE PARTIEL

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

voir FEUILLE(S) SUPPLÉMENTAIRE(S)

N° d'enregistrement
national

FA 623823
FR 0212203

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendications concernées	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	US 5 391 384 A (MAZZA GIUSEPPE) 21 février 1995 (1995-02-21) * abrégé *	1	
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 12, 25 décembre 1997 (1997-12-25) -& JP 09 221667 A (T HASEGAWA CO LTD), 26 août 1997 (1997-08-26) * abrégé *	1-7	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
25 juin 2003		Boddaert, P	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES			
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		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	

ABSENCE D'UNITÉ D'INVENTION
FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE B

Numéro de la demande

FA 623823
 FR 0212203

La division de la recherche estime que la présente demande de brevet ne satisfait pas à l'exigence relative à l'unité d'invention et concerne plusieurs inventions ou pluralités d'inventions, à savoir :

1. revendications: 1-7

Utilisation d'acide chlorogénique pour prévenir ou inhiber les réactions de brunissement des pommes de terre après cuisson.

Procédé de fabrication de flocons de purée de pommes de terre déshydratés, comprenant l'addition d'acide chlorogénique aux pommes de terre après cuisson, dans des conditions permettant d'empêcher la complexation de l'acide chlorogénique par le fer et/ou l'oxydation des complexes ainsi formés.

Flocon de purée de pommes de terre déshydraté susceptible d'être obtenu par ce procédé.

2. revendication : 8

Procédé de préparation d'acide chlorogénique à partir de coupe et/ou de blanchiment de pommes de terre et/ou de la mélasse et/ou de la purée râclée comprenant l'étape consistant à réaliser une adsorption de l'acide chlorogénique sur un support solide ne retenant les minéraux.

La première invention a été recherchée.

La présente demande ne satisfait pas aux dispositions de l'article L.612-4 du CPI car elle concerne une pluralité d'inventions qui ne sont pas liées entre elles en formant un seul concept inventif général.

Le premier problème à résoudre par l'invention (cfr. la description page 1 ligne 1 - page 4 ligne 10) est de prévenir ou inhiber les réactions de brunissement des pommes de terre après cuisson (flocons de purée de pommes de terre déshydratés).

La solution proposée dans la demande est l'addition de l'acide chlorogénique pendant la fabrication.

Le deuxième problème à résoudre par l'invention (cfr. la description page 4 lignes 12-23) est de préparer d'acide chlorogénique à partir d'eaux de coupe et/ou de blanchiment de pommes de terre et/ou de la mélasse et/ou de la purée râclée.

La solution proposée dans la demande est de réaliser une adsorption de l'acide chlorogénique sur un support solide ne retenant pas le minéraux.

Le concept inventif général (le concept commun) qui lie les revendications indépendantes (c'est à dire l'acide chlorogénique), n'est pas nouveau (cfr. documents XP8018606 et XP8018603) et la demande manque donc d'unité d'invention.

Il n'y a pas de caractéristiques techniques qui peuvent être acceptées comme caractéristiques techniques spéciales qui lient les différentes inventions.

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0212203 FA 623823**

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 **25-06-2003**
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
GB 932248	A	24-07-1963	AUCUN	
JP 9143465	A	03-06-1997	AUCUN	
US 6197358	B1	06-03-2001	AU 3767200 A CA 2365198 A1 EP 1164871 A1 WO 0057724 A1	16-10-2000 05-10-2000 02-01-2002 05-10-2000
US 4352746	A	05-10-1982	CH 634726 A5 AR 219624 A1 AT 9757 T AT 21323 T AU 531025 B2 AU 5105879 A CA 1126498 A1 DE 2967252 D1 DE 2967616 D1 DK 381579 A ,B, EP 0009661 A1 EP 0092680 A1 ES 8100673 A1 FI 792824 A ,B, GB 2033768 A ,B GR 72272 A1 IE 48949 B1 JP 1475356 C JP 55048281 A JP 63011391 B MX 5946 E MY 9484 A MY 9584 A NO 793125 A ,B, NZ 191609 A PT 70241 A SE 444499 B SE 7907579 A SG 1583 G ZA 7904914 A	28-02-1983 29-08-1980 15-10-1984 15-08-1986 04-08-1983 03-04-1980 29-06-1982 15-11-1984 18-09-1986 30-03-1980 16-04-1980 02-11-1983 01-02-1981 30-03-1980 29-05-1980 11-10-1983 26-06-1985 18-01-1989 05-04-1980 14-03-1988 04-09-1984 31-12-1984 31-12-1984 01-04-1980 23-01-1981 01-10-1979 21-04-1986 30-03-1980 09-09-1983 27-08-1980
US 5391384	A	21-02-1995	CA 2073670 A1	12-12-1993
JP 09221667	A	26-08-1997	AUCUN	

EPO FORM P0465