

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication : **2 855 824**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **03 06718**

⑤① Int Cl⁷ : C 07 D 303/14, C 07 D 303/08, 305/06, 307/33, 309/
30, C 07 C 317/04

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 03.06.03.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 10.12.04 Bulletin 04/50.

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

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : SOLVAY SA Société anonyme belge
— BE.

⑦② Inventeur(s) : BUYLE OLIVIER, MATHIEU VERONI-
QUE et LORENT KAROL.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : SOLVAY SA.

⑤④ PROCÉDE POUR LA FABRICATION D'UN COMPOSE ORGANIQUE COMPRENANT AU MOINS UN
GROUPEMENT FONCTIONNEL OXYGENE.

⑤⑦ Procédé pour la fabrication d'un composé organique
comprenant au moins un groupement fonctionnel oxygéné,
selon lequel on soumet un précurseur organique compren-
nant une fonctionnalité oxydable à une réaction avec un aci-
de percarboxylique imidoaromatique.

FR 2 855 824 - A1



- 1 -

Procédé pour la fabrication d'un composé organique comprenant au moins un groupement fonctionnel oxygéné

La présente invention concerne un procédé pour la fabrication d'un composé organique comprenant au moins un groupement fonctionnel oxygéné.

5 Des composés contenant au moins un groupement fonctionnel oxygéné peuvent être utilisés par exemple comme monomères, comme constituants de compositions cosmétiques ou comme agents tensioactifs.

10 Il est connu d'effectuer des réactions d'époxydation d'alcènes avec l'acide peracétique comme agent oxydant. Cet agent d'oxydation présente des risques d'hydrolyse pour des substrats sensibles et ne présente pas toujours une sélectivité et un rendement d'oxydation satisfaisants.

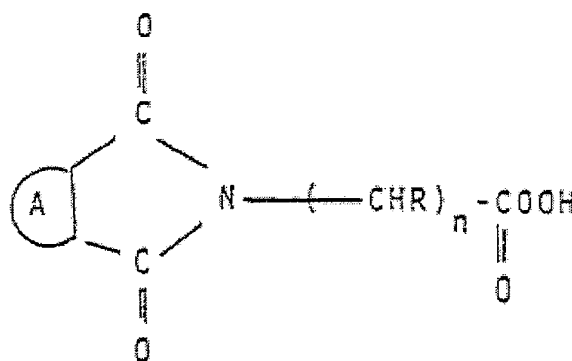
L'invention vise à remédier aux problèmes mentionnés ci-avant.

15 L'invention concerne dès lors un procédé pour la fabrication d'un composé organique comprenant au moins un groupement fonctionnel oxygéné, selon lequel on soumet un précurseur organique comprenant une fonctionnalité oxydable à une réaction avec un acide percarboxylique imidoaromatique.

Dans le procédé selon l'invention, l'acide percarboxylique imidoaromatique répond souvent à la formule

20

25



30 dans laquelle A représente un cycle benzénique ou naphthalénique éventuellement substitué, le groupement ou les groupements R, qui peuvent être identiques ou différents, représentent l'hydrogène, un groupement alkyle éventuellement substitué, COOH ou COOOH et n est un nombre entier de 1 à 5.

De préférence, tous les groupements R sont H. n est de préférence 4 ou 5. L'acide ϵ -phtalimidoperoxyhexanoïque (PAP), disponible commercialement chez SOLVAY SOLEXIS, est tout particulièrement préféré. Il présente des avantages particuliers comme étant solide à température ambiante et présentant
5 une bonne stabilité tout en possédant une réactivité suffisante dans la réaction et une solubilité particulièrement bonne dans des milieux de synthèse organique.

Dans le procédé selon l'invention, la réaction est généralement effectuée à une température d'au moins -100°C . Souvent, cette température est d'au moins 0°C . De préférence, elle est d'au moins 20°C . Dans le procédé selon l'invention,
10 la réaction est généralement effectuée à une température d'au plus 150°C . Souvent, cette température est d'au plus 80°C . De préférence, elle est d'au plus 60°C .

Dans le procédé selon l'invention, la réaction est généralement effectuée à une pression d'au moins 0,5 bar. De préférence, cette pression est supérieure ou égale à environ 1 bar (pression atmosphérique). Dans le procédé selon
15 l'invention, la réaction est généralement effectuée à une pression d'au plus 100 bar. Souvent, cette pression est d'au plus 25 bar. De préférence, elle est d'au plus 15 bar.

Dans le procédé selon l'invention la réaction est généralement effectuée dans un milieu réactionnel présentant une teneur en acide percarboxylique imidoaromatique d'au moins 0,1 % en poids par rapport au poids total du milieu réactionnel. Souvent, cette teneur est d'au moins 5%. De préférence, elle est d'au
20 moins 7%. Dans le procédé selon l'invention, cette teneur est généralement d'au plus 90%. Souvent, cette teneur est d'au plus 80%. De préférence, elle est d'au plus 70%.
25

Dans le procédé selon l'invention, la réaction est généralement effectuée dans un milieu réactionnel présentant une teneur en précurseur organique d'au moins 1 % en poids par rapport au poids total du milieu réactionnel. Souvent cette teneur est d'au moins 10%. De préférence, elle est d'au moins 30%. Dans le
30 procédé selon l'invention, cette teneur est généralement d'au plus 80%. Souvent cette teneur est d'au plus 75%. De préférence elle est d'au plus 70%.

Le procédé selon l'invention peut être effectué en présence d'un solvant organique, de préférence un solvant organique polaire tel que par exemple le dioxane ou le tétrahydrofurane.

35 Le procédé selon l'invention peut également être effectué en l'absence de solvant, l'acide percarboxylique imidoaromatique étant généralement soluble

dans le précurseur organique. Ceci permet d'effectuer la réaction avec un volume de milieu réactionnel moindre et une productivité volumique élevée.

Dans un premier mode de réalisation, on effectue une addition progressive de l'acide percarboxylique imidoaromatique au milieu réactionnel.

5 Dans un premier mode de réalisation, on effectue une addition continue de l'acide percarboxylique imidoaromatique au milieu réactionnel.

Dans le procédé selon l'invention, l'acide percarboxylique imidoaromatique peut être introduit dans la réaction par exemple sous la forme d'une solution dans un solvant organique ou sous forme pure.

10 Dans le procédé selon l'invention, la réaction est généralement effectuée pendant une durée d'au moins 10 min. Souvent, cette durée est d'au moins 30 min. De préférence, elle est d'au moins 1h. Dans le procédé selon l'invention, la réaction est généralement effectuée pendant une durée d'au plus 50h. Souvent, cette durée est d'au plus 20h. De préférence, elle est d'au plus 10h. Une durée
15 d'au plus 5h est plus particulièrement préférée. Il a été trouvé que l'acide percarboxylique imidoaromatique est capable de réagir rapidement avec le précurseur.

Dans une variante préférée du procédé selon l'invention, la réaction est effectuée en l'absence substantielle d'eau.

20 Dans cette variante la réaction est généralement effectuée dans un milieu réactionnel présentant une teneur en eau d'au plus 10 % en poids par rapport au poids total du milieu réactionnel. Souvent, cette teneur est d'au plus 5%. De préférence, elle est d'au plus 1%. Dans cette variante, un milieu réactionnel présentant une teneur en eau une teneur supérieure ou égale à environ 100 mg/kg
25 donne de bons résultats.

A l'issue de la réaction, le composé oxygéné peut être séparé du milieu réactionnel par des techniques connues en elles mêmes telles qu'une distillation ou une cristallisation. L'acide carboxylique imidoaromatique sous-produit de la réaction peut éventuellement être éliminé du milieu réactionnel, par exemple, par
30 une extraction aqueuse.

Dans le procédé selon l'invention, le précurseur organique est souvent choisi parmi les oléfines cycliques ou acycliques substituées ou non, les cétones cycliques ou acycliques substituées ou non, les composés contenant au moins un atome de soufre oxydable, les composés contenant au moins un atome de
35 sélénium oxydable, les composés contenant au moins un atome d'azote

oxydable, les composés contenant au moins un atome de phosphore oxydable et les composés contenant au moins un atome d'iode oxydable.

De préférence, le précurseur organique est un composé fluoré oxydable.

Lorsque le précurseur organique est une oléfine acyclique, il comprend
5 généralement de 2 à 100, de préférence de 2 à 20 atomes de carbone. Souvent, il comprend une double liaison en position 1 ou 2. De préférence, il comprend une double liaison en position 1 (terminale). Des exemples spécifiques d'oléfines acycliques sont l'éthylène, le propylène, le 1-butène, le 2-butène et leurs dérivés substitués tels que le chlorure d'allyle, l'alcool allylique, le chlorure de vinyle, le
10 chlorure de vinylidène, le fluorure de vinyle, le fluorure de vinylidène et l'hexafluoropropylène.

Lorsque le précurseur organique est une oléfine cyclique, il comprend généralement de 3 à 100, de préférence de 4 à 20 atomes de carbone. Souvent, il comprend un cycle comprenant de 4 à 8, de préférence de 5, 6 ou 7 atomes. Le
15 cycle peut être un carbocycle ou un hétérocycle. Des exemples spécifiques d'oléfines cycliques sont le cyclopropène, le cyclobutène, le cyclopentène, le cyclohexène, le norbornène, le dicyclopentadiène, le α -pinène, et leurs dérivés substitués.

Lorsque le précurseur organique est une cétone acyclique, il comprend
20 généralement de 3 à 100, de préférence de 3 à 20 atomes de carbone. Des exemples spécifiques de cétones acycliques sont l'acétone, la butanone, la pentanone, l'hexanone et leurs dérivés substitués tels que par exemple la trifluoroacétone, l'hexafluoroacétone ou la 4,4'-difluorobenzophénone.

Lorsque le précurseur organique est une cétone cyclique, il comprend
25 généralement de 4 à 100, de préférence de 4 à 20 atomes de carbone. Des exemples spécifiques de cétones cycliques sont la cyclobutanone, la cyclopentanone, la cyclohexanone, la cycloheptanone et leurs dérivés substitués.

Lorsque le précurseur organique est choisi parmi les composés contenant au moins un atome de soufre oxydable, il est souvent choisi parmi les thioéthers
30 symétriques ou asymétriques et les mercaptans, en particulier les thioéthers et les mercaptans d'alkyle ou d'aryle, comprenant généralement de 1 à 100, de préférence de 1 à 20 atomes de carbone. Des exemples spécifiques sont le mercaptan de méthyle, d'éthyle, de propyle ou de n-butyle, parmi le sulfure de diméthyle, de diéthyle, de dipropyle ou de di n-butyle, parmi le sulfure de
35 méthyl-éthyle ou de méthyle-n-butyle, le phénylthiol et leurs dérivés substitués.

Le procédé selon l'invention permet d'accéder à une variété de composés organiques contenant du soufre, qui peuvent le cas échéant également servir de précurseur organique, comme par exemple les disulfures, les acides sulféniques ou sulfiniques, et les disulfoxydes.

5 Lorsque le précurseur organique est choisi parmi les composés contenant au moins un atome d'azote oxydable, il est souvent choisi parmi les amines, en particulier les alkyl- ou arylamines et les imines, comprenant généralement de 1 à 100, de préférence de 1 à 20 atomes de carbone. On peut mettre en oeuvre des amines primaires, secondaires ou tertiaires. Des exemples spécifiques sont la
10 méthylamine, la diméthylamine, la triéthylamine, la diisopropylamine, la diisopropyléthylamine, la N,N-diméthyl dodécylamine, l'aniline, la pyridine, le PhSO₂-N=CH-Ph et leurs dérivés substitués.

Le procédé selon l'invention permet d'accéder à une variété de composés organiques contenant de l'azote, qui peuvent le cas échéant également servir de
15 précurseur organique, comme par exemple les hydroxylamines et les oximes.

Lorsque le précurseur organique est choisi parmi les composés contenant au moins un atome d'iode oxydable, il est souvent choisi parmi les iodures d'aryle ou de hétéroaryle comprenant généralement de 5 à 100, de préférence de 6 à 24 atomes de carbone et leurs dérivés substitués. Un exemple spécifique est
20 l'iodobenzène.

Lorsque le précurseur organique est choisi parmi les composés contenant au moins un atome de phosphore oxydable, il est souvent choisi parmi les phosphines, en particulier les alkyl- ou arylphosphines, les oxydes de phosphine et les phosphonates, comprenant généralement de 3 à 100, de préférence de 3 à
25 20 atomes de carbone et leurs dérivés substitués. Des exemples spécifiques sont les trialkylphosphines et les triarylphosphines

Les exemples ci-après entendent illustrer l'invention sans toutefois la limiter.

Exemple 1

30 Une solution de peracide a été préalablement préparée en dissolvant 277 g de PAP dans 700 ml de dioxane contenus dans un ballon jaugé d'un litre.

35 3,5 g de cyclohexène (0.043 mol) ont été introduits dans un réacteur en verre à double enveloppe (volume utile de 70 cm³) surmonté d'un condenseur refroidi à -15 °C. 32 ml de la solution de peroxyde préparée ci-dessus ont été ajoutés progressivement au moyen d'un perfuseur équipé d'une seringue de 50 ml à un débit de 0,16 ml/min, ce qui représente 8,86 g de PAP (0.032 mol). La

température était de 60 °C. Le milieu réactionnel a été agité au moyen d'un barreau magnétique.

Après la fin de l'addition du peracide, le brut réactionnel a été refroidi à température ambiante, et analysé par CPV. Le rendement en époxyde était de

5 81 %.

Exemple 2

En suivant des procédures analogues à l'exemple 1 mais en remplaçant le dioxane par le tétrahydrofurane, on a obtenu du glycidol au départ de l'alcool allylique. Le glycidol a été hydrolysé en glycérine en présence d'acide

10 sulfurique.

Exemple 3

La synthèse de l'épichlorhydrine par époxydation du chlorure d'allyle a été réalisée en présence de PAP solide.

La synthèse a été réalisée dans un ballon de 25 cm³ chauffé à 60 °C au

15

moyen d'un bain d'huile et surmonté d'un condenseur refroidi à -10 °C par circulation d'un mélange eau/éthylène glycol. Aucun système d'agitation n'a été utilisé.

1,28 g de PAP (0.0046 mol) ont été introduits dans 2,32 g de chlorure d'allyle (0.030 mol). La température a été maintenue à 60 °C pendant 17 h. Le

20

Exemple 4

La synthèse de l' ϵ -caprolactone par oxydation de la cyclohexanone a été réalisée en présence de PAP solide.

1,55 g de PAP (0.0056 mol) ont été introduits dans 4,14 g de

25

cyclohexanone (0,042 mol) dans un ballon de 25 cm³ chauffé à 60 °C au moyen d'un bain d'huile et surmonté d'un condenseur refroidi à -10 °C par circulation d'un mélange eau/éthylène glycol. Aucun système d'agitation n'a été utilisé. La température a été maintenue durant 3 h.

Le rendement en ϵ -caprolactone était de 75 %.

Exemple 5

La synthèse de la dibutylsulfone par oxydation du sulfure de dibutyle a été menée en présence de PAP mis en solution dans le dioxane (voir exemple 1).

La synthèse a été réalisée dans un ballon à trois cols de 100 cm³ maintenu à 20 °C par immersion dans un bain d'eau thermostatisé. Le ballon est surmonté

35

d'un condenseur refroidi à -10 °C par circulation d'un mélange eau/éthylène glycol. Une cartouche de CaCl₂ est située à la sortie du condenseur pour éviter

- 7 -

l'entrée d'humidité. Le milieu réactionnel a été homogénéisé par agitation magnétique.

2,57 g de PAP (0,0093 mol) et 21,53 g de dioxane (0,245 mol) ont été introduits initialement dans le réacteur et mélangé durant 1 h avant l'introduction du sulfure de dibutyle. 4,96 g (0,034 mol) de sulfure de dibutyle ont ensuite été
5 ajouté en 111 minutes.

Le rendement en dibutylsulfone déterminé par CPV était de 77 %.

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

- 1 – Procédé pour la fabrication d'un composé organique comprenant au moins un groupement fonctionnel oxygéné, selon lequel on soumet un précurseur organique comprenant une fonctionnalité oxydable à une réaction avec un acide percarboxylique imidoaromatique.
- 2 – Procédé selon la revendication 1, dans lequel la réaction est effectuée à une température de -100 à + 150 °C.
- 3 – Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel la réaction est effectuée à une pression de 0,5 à 100 bar.
- 4 – Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel la réaction est effectuée dans un milieu réactionnel présentant une teneur en acide percarboxylique imidoaromatique de 0,1 à 90% en poids par rapport au poids total du milieu réactionnel.
- 5 – Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel on effectue une addition progressive ou continue de l'acide percarboxylique imidoaromatique.
- 6 – Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel l'acide percarboxylique imidoaromatique est introduit dans la réaction sous la forme d'une solution dans un solvant organique ou sous forme pure.
- 7 – Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel la réaction est effectuée pendant une durée de 10 min à 50h.
- 8 – Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel la réaction est effectuée en l'absence substantielle d'eau.
- 9 – Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel le précurseur organique est choisi parmi les oléfines cycliques ou acycliques substituées ou non, les cétones cycliques ou acycliques substituées ou non, les composés contenant au moins un atome de soufre oxydable, les composés contenant au moins un atome de sélénium oxydable, les composés contenant au moins un atome d'azote oxydable et les composés contenant au moins un atome de phosphore oxydable.

10 – Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel le précurseur organique est un composé fluoré oxydable.

5 11 – Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel l'acide percarboxylique imidoaromatique est l'acide ϵ -phtalimidoperoxyhexanoïque.



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

N° d'enregistrement
national

FA 635335
FR 0306718

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	LION, CLAUDE ET AL: "A fast, mild and complete destruction of chemical pollutants is a significant criterion in chemical decontamination" COMPTES RENDUS DE L'ACADEMIE DES SCIENCES, SERIE IIC: CHIMIE, vol. 2, no. 1, 1999, pages 57-62, XP002271000 * le document en entier * ---	1-11	C07D303/14 C07D303/08 C07D305/06 C07D307/33 C07D309/30 C07C317/04
X	GB 2 330 358 A (CONTRACT CHEMICALS LIMITED ;SOLVAY INTEROX LTD (GB)) 21 avril 1999 (1999-04-21) * le document en entier * ---	1-11	
X	DE 39 06 768 A (HENKEL KGAA) 6 septembre 1990 (1990-09-06) Revendication 4; formule I; p. 1, l. 31-36; p. 1, l. 68-p. 2, l. 9 ---	1-11	
X	EP 0 325 288 A (AUSIMONT SRL) 26 juillet 1989 (1989-07-26) Revendications 1-5; formule (I); p. 1, l. 35-37; p. 2, l. 10-14 ---	1-11	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) C07D C07C
X	WO 00 51651 A (CARLUCCI GIOVANNI ;CINTIO ACHILLE DI (IT); PESCE ANTONELLA (IT); G) 8 septembre 2000 (2000-09-08) Revendication 8; p. 3, 4e paragraphe; p. 11, 2e formule; p. 12, 2e et 3e paragraphes; p. 12, dernière ligne; p. 13, l. 3-4, 15-16 ---	1-11	
X	WO 98 27943 A (DIAS LOUIS CARLOS ;HESP CATHERINE MARGARET (GB); PRATT DOMINIC (GB)) 2 juillet 1998 (1998-07-02) p.10, dernier paragraphe-p. 11, l. 6, p. 17, 2e et 3e paragraphes ---	1-11	
	-/--		
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
20 février 2004		Kirsch, C	
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 635335
FR 0306718

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	WO 00 65083 A (CARLUCCI GIOVANNI ;GUERRESCHI LISA (IT); CAPRI MARIA GRAZIA (IT);) 2 novembre 2000 (2000-11-02) p. 5, l. 1-2 du 3e paragraphe; p. 17, avant-dernier paragraphe -----	1-11	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		20 février 2004	Kirsch, C
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 0306718 FA 635335**

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 20-02-2004

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 2330358	A	21-04-1999	AUCUN
DE 3906768	A	06-09-1990	DE 3906768 A1 06-09-1990
EP 0325288	A	26-07-1989	IT 1233846 B 21-04-1992 AT 93849 T 15-09-1993 AU 2867989 A 20-07-1989 BR 8900264 A 19-09-1989 DE 68908724 D1 07-10-1993 DE 68908724 T2 23-12-1993 EP 0325288 A1 26-07-1989 ES 2058347 T3 01-11-1994 JP 2196771 A 03-08-1990 JP 2786223 B2 13-08-1998 KR 9407301 B1 12-08-1994 US 5575947 A 19-11-1996
WO 0051651	A	08-09-2000	EP 1034801 A1 13-09-2000 AU 3717200 A 21-09-2000 WO 0051651 A1 08-09-2000
WO 9827943	A	02-07-1998	AU 5897798 A 17-07-1998 BR 9714842 A 17-10-2000 CA 2274834 A1 02-07-1998 CN 1245413 A 23-02-2000 EP 0952811 A1 03-11-1999 JP 2000513732 T 17-10-2000 NO 993059 A 18-08-1999 PL 334246 A1 14-02-2000 SK 84899 A3 11-07-2000 WO 9827943 A1 02-07-1998 US 2002053110 A1 09-05-2002 ZA 9711526 A 23-06-1998
WO 0065083	A	02-11-2000	AU 4492400 A 10-11-2000 AU 4665800 A 10-11-2000 AU 4665900 A 10-11-2000 AU 4802900 A 10-11-2000 AU 4803000 A 10-11-2000 AU 4842199 A 17-01-2000 BR 0010058 A 15-01-2002 BR 0010059 A 15-01-2002 BR 9911750 A 03-04-2001 CA 2336025 A1 06-01-2000 CA 2367588 A1 02-11-2000 CA 2370502 A1 02-11-2000

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0306718 FA 635335**

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 20-02-2004

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
WO 0065083 A	CA	2370509 A1	02-11-2000
	CA	2370739 A1	02-11-2000
	CA	2370936 A1	02-11-2000
	CN	1348501 T	08-05-2002
	CN	1349562 T	15-05-2002
	CN	1328476 T	26-12-2001
	CZ	20004751 A3	15-08-2001
	EP	1173618 A1	23-01-2002
	EP	1173605 A2	23-01-2002
	EP	1173606 A2	23-01-2002
	EP	1173758 A2	23-01-2002
	EP	1173759 A2	23-01-2002
	EP	1091773 A1	18-04-2001
	HU	0103186 A2	28-01-2002
	ID	28944 A	19-07-2001
	JP	2003520615 T	08-07-2003
	JP	2003517584 T	27-05-2003
	JP	2002542843 T	17-12-2002
	JP	2002542845 T	17-12-2002
	JP	2002543397 T	17-12-2002
	JP	2002542846 T	17-12-2002
	TR	200003819 T2	21-06-2001
	TW	421587 B	11-02-2001
	WO	0065083 A2	02-11-2000
	WO	0065084 A2	02-11-2000
	WO	0065096 A1	02-11-2000
	WO	0065347 A2	02-11-2000
	WO	0065348 A2	02-11-2000
	WO	0000233 A1	06-01-2000
	ZA	200108416 A	17-03-2003
TW	476640 B	21-02-2002	
