

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 936 205 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
18.08.1999 Bulletin 1999/33

(51) Int Cl.⁶: **C06B 45/12, C06B 45/10,
C06D 5/00, C06B 29/22**

(21) Numéro de dépôt: **99400281.4**

(22) Date de dépôt: **08.02.1999**

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO SI

(72) Inventeurs:
• **Finck, Bernard**
91100 Corbeil (FR)
• **Lefumeux, Alain**
97310 Kourou (FR)
• **Mahe, Bernard**
84700 Sorgues (FR)

(30) Priorité: **10.02.1998 FR 9801538**

(71) Demandeur: **SNPE**
75181 Paris Cedex 04 (FR)

(54) **Nouveaux matériaux pyrotechniques non détonables pour microsytèmes**

(57) L'invention concerne de nouveaux matériaux pyrotechniques non détonables qui ont une épaisseur inférieure à 500 µm ou une masse inférieure à 15 mg, qui sont auto-combustibles après initiation ponctuelle par une puissance électrique comprise entre 150 mW et 800 mW, pendant un temps compris entre 20 ms et 600 ms et qui comprennent de 25 à 80% en poids d'un liant énergétique à base de polyazoture de glycidyle, ou

de poly-3,3-bis(azidométhyl)oxétane, ou de polyester ou polyéther et d'au moins un plastifiant énergétique, de 10 à 70% en poids de perchlorate d'ammonium dont la dimension des grains est comprise entre 0,5 et 30 µm, et de 0% à 45% en poids d'au moins une nitramine.

Ces nouveaux matériaux sont utiles comme micro-générateurs de gaz, micropropulseurs ou microgénérateurs de chaleur.

EP 0 936 205 A1

Description

5 [0001] L'invention concerne des matériaux pyrotechniques non détonables d'épaisseur très mince ou de masse faible et dont la combustion s'auto-entretient après initiation ponctuelle par une faible énergie ainsi que leurs utilisations. Elle concerne également les compositions énergétiques pour obtenir ces matériaux.

[0002] Plus particulièrement, l'invention concerne des matériaux pyrotechniques non détonables, d'épaisseur inférieure à 500 µm ou de masse inférieure à 15 mg, et capables de brûler après initiation ponctuelle par une puissance électrique comprise entre 150 mW et 800 mW, pendant un temps bref.

10 [0003] Ces nouveaux matériaux sont intégrables dans des microsystèmes et sont utiles en raison des gaz et/ou de la chaleur qu'ils dégagent comme actionneurs, par exemple en gonflant des membranes, en déclenchant des microvannes, en transférant des ordres dans des circuits logiques de transmission pyrotechnique, en provoquant la fusion dans des microfusibles de circuits de transmission électrique, en provoquant une micropropulsion ou en initiant l'allumage d'autres matériaux.

15 [0004] L'utilisation de matériaux pyrotechniques d'épaisseur inférieure à 500 µm ou de masse inférieure à 15 mg dans des microsystèmes fonctionnant à la pression atmosphérique, se heurte à plusieurs difficultés.

[0005] D'une part la puissance d'initiation qu'ils reçoivent dans ces microsystèmes est très faible et appliquée pendant un temps court.

20 [0006] D'autre part, une partie de l'énergie qui se forme au fur et à mesure de la combustion du matériau ne reste pas au sein de celui-ci en raison de sa faible épaisseur ou de sa faible masse, mais se dissipe dans le milieu ambiant. La combustion ne peut donc pas s'auto-entretenir. Le matériau pyrotechnique ne brûle pas complètement et le volume de gaz ou la chaleur souhaités ne peuvent pas être obtenus.

[0007] Lorsque les matériaux pyrotechniques sont utilisés dans des microsystèmes destinés au domaine médical, les résidus de la combustion doivent être inexistantes ou en quantité la plus faible possible, et ne pas être nocifs. De même, les gaz qui se dégagent doivent eux aussi être compatibles avec cette application.

25 [0008] Les compositions énergétiques doivent permettre d'obtenir des matériaux d'épaisseur très fine, tels que par exemple sous la forme de feuilles, films, rubans ou couches ou de masse très faible, par exemple sous forme de perles et la constitution des matériaux obtenus doit être homogène.

30 [0009] Il était donc important de trouver de nouveaux matériaux pyrotechniques ne présentant pas les désavantages précités et qui répondent aux exigences requises pour leur utilisation dans des microsystèmes fonctionnant à la pression atmosphérique ou à une pression voisine de celle-ci, et les nouvelles compositions pour les obtenir.

35 [0010] Un objet de la présente invention concerne donc les matériaux pyrotechniques non détonables, auto-combustibles à la pression atmosphérique ou à une pression voisine de celle-ci, comprenant un liant énergétique et du perchlorate d'ammonium, caractérisés en ce qu'ils ont une épaisseur inférieure à 500 µm ou une masse inférieure à 15 mg, qu'ils sont auto-combustibles après initiation ponctuelle par une puissance électrique P, telle que $150 \text{ mW} \leq P \leq 800 \text{ mW}$, pendant un temps t, tel que $20 \text{ ms} \leq t \leq 600 \text{ ms}$, et qu'ils comprennent :

- de 25% à 80% en poids d'un liant énergétique à base de polyazoture de glycidyle (PAG), ou de poly-3,3-bis(azidométhyl)oxétane (BAMO), ou de polyester et d'au moins un plastifiant énergétique, ou de polyéther et d'au moins un plastifiant énergétique,
- 40 - de 10% à 70% en poids de perchlorate d'ammonium dont la dimension des grains est comprise entre 0,5 et 30 µm, et
- de 0% à 45% en poids d'au moins une nitramine.

45 [0011] Ces matériaux en raison de leur faible épaisseur ou de leur faible masse, de leur faculté d'être initiés par une très faible puissance et de s'auto-consumer en dégageant très rapidement une grande quantité de gaz et de chaleur, sont très utiles pour agir dans des microsystèmes fonctionnant à la pression atmosphérique ou à une pression voisine de celle-ci.

50 [0012] Ils peuvent se présenter sous une forme quelconque mais cette forme doit avoir selon une des réalisations, une épaisseur inférieure à 500 µm, de préférence inférieure ou égale à 300 µm. Ils peuvent par exemple être sous forme de films, de feuilles, de rubans ou de couches. L'épaisseur de ces films, feuilles, rubans, ou couches est généralement égale ou supérieure à 50 µm, de préférence égale ou supérieure à 100 µm.

[0013] Selon une autre réalisation, cette forme a une masse généralement inférieure à 15 mg, de préférence inférieure ou égale à 3 mg. Les matériaux peuvent être par exemple sous forme de perles. Généralement, la masse de ces matériaux est égale ou supérieure à 0,1 mg, de préférence égale ou supérieure à 0,2 mg.

55 [0014] Les composés qui forment les liants contenus dans les matériaux de la présente invention sont les composés connus habituellement utilisés dans le domaine pyrotechnique. Ils se trouvent dans le commerce ou ils se préparent selon des procédés connus.

[0015] En plus des composants principaux précédemment mentionnés qui forment le liant, on inclut également dans

celui-ci, les additifs habituels tels que notamment les catalyseurs de polymérisation et les réticulants.

[0016] Selon une variante de l'invention, les matériaux comprennent de 30% à 80%, de préférence de 40% à 60%, en poids du liant énergétique à base de PAG ou de BAMO et de 20% à 70%, de préférence de 40% à 60% en poids de perchlorate d'ammonium.

5 **[0017]** Le liant préféré, selon cette variante, est à base de polyazoture de glycidyle.

[0018] Selon une autre variante de l'invention les matériaux comprennent :

- de 25% à 70% en poids du liant énergétique à base de polyester ou de polyéther et d'au moins un plastifiant énergétique

10 - de 10% à 35% en poids de perchlorate d'ammonium, et

- de 0% à 45% en poids d'au moins une nitramine.

[0019] Comme exemples de polyesters et de polyéthers, on peut citer les polyadipates d'alkylèneglycol ou de polyalkylèneglycol et les polyalkylèneglycols.

15 **[0020]** Comme exemples de plastifiants énergétiques, on peut citer la nitroglycérine (Ngl), le trinitrate de butanetriol (BTTN), le trinitrate de triméthyloléthane (TMETN) et le dinitrate de triéthylèneglycol (TREN0). De préférence on utilise un mélange de plusieurs plastifiants.

[0021] Les liants à base de polyesters ou polyéthers et d'au moins un plastifiant énergétique représentent de préférence de 35% à 50% en poids des compositions.

20 **[0022]** Un liant à base de polyester qui convient bien comprend un polyadipate de diéthylèneglycol réticulé par un polyisocyanate tel que le tri(isocyanato-6-hexyl)biuret (BTHI).

[0023] Le plastifiant énergétique est de préférence un mélange de TMETN et de BTTN.

[0024] La quantité de perchlorate d'ammonium est dans ces matériaux de préférence de 20% à 32% en poids.

25 **[0025]** On peut également ajouter dans ces matériaux une autre charge énergétique qui est choisie parmi les composés appartenant à la classe des nitramines tel que par exemple l'octogène ou l'hexogène. Un mélange de plusieurs nitramines peut être utilisé.

[0026] La ou les nitramines représentent de préférence de 20% à 35% en poids de ces matériaux.

30 **[0027]** La dimension des grains de perchlorate dispersée dans les liants selon l'invention est importante afin d'obtenir les matériaux pyrotechniques qui possèdent les propriétés souhaitées. Cette dimension est de préférence choisie dans la gamme de 1 à 10 μm .

[0028] La puissance P de l'initiation ponctuelle que les matériaux peuvent recevoir est très faible. Elle est telle que $150 \text{ mW} \leq P \leq 800 \text{ mW}$. De préférence P est $\geq 300 \text{ mW}$. Elle doit être appliquée pendant un temps t, tel que $20 \text{ ms} \leq t \leq 600 \text{ ms}$, de préférence $t \leq 125 \text{ ms}$. Cette condition ne signifie pas que chaque puissance P peut être appliquée pendant n'importe quel temps t compris dans cette fourchette pour initier le matériau, mais qu'il existe au moins un

35 temps t compris dans cette fourchette permettant son initiation.

[0029] Par initiation ponctuelle, on entend une initiation réalisée sur une très faible surface du matériau, de l'ordre de $0,2 \text{ mm}^2$, par exemple sur une surface de $0,1 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$.

[0030] La puissance nécessaire pour activer le matériau peut être apportée par divers moyens connus tels que par exemple par une minirésistance électrique ou par un faisceau laser.

40 **[0031]** L'inflammation ponctuelle du matériau pyrotechnique étant réalisée, la combustion se propage au travers du matériau très rapidement sans qu'aucun autre apport d'énergie soit nécessaire. Il se produit alors un grand dégagement de gaz et de chaleur.

[0032] Les principaux gaz qui se forment sont de l'hydrogène, de l'azote, de la vapeur d'eau, du gaz carbonique et/ou de l'oxyde de carbone.

45 **[0033]** Un autre objet de la présente invention concerne les compositions pour obtenir les matériaux tels que décrits précédemment. Elles comprennent les liants énergétiques, le perchlorate d'ammonium et éventuellement la ou les nitramines et les quantités de ces composants tels que mentionnés précédemment.

[0034] On peut également ajouter dans ces compositions les additifs habituels tels que plastifiants, stabilisants, pigments, solvants ou charges qui améliorent leurs mises en oeuvre ou les propriétés des matériaux.

50 **[0035]** Les différents composants sont mélangés selon des techniques connues, généralement par malaxage.

[0036] On peut obtenir les matériaux à partir de ces compositions au moyen de différentes techniques connues, par exemple en plaçant les compositions entre deux plaques ou dans un moule et en les faisant durcir sous l'effet de la chaleur ou en évaporant le solvant, ou par découpage dans un bloc durci de dimensions plus importantes, obtenu préalablement, ou bien en utilisant la technique de dépôt par sérigraphie suivi du durcissement.

55 **[0037]** Un autre objet de la présente invention concerne plusieurs utilisations des nouveaux matériaux pyrotechniques.

[0038] Ces utilisations sont très variées. Compte tenu des caractéristiques de ces matériaux, ils conviennent pour faire partie de microsystèmes comme microgénérateurs de gaz, micropropulseurs ou microgénérateurs de chaleur.

EP 0 936 205 A1

En particulier, ils sont utiles pour réaliser des systèmes de micropompes ou de microvannes. De tels microsystèmes se trouvent notamment dans des dispositifs pour administrer des médicaments par voie transdermique. Ils sont également utiles pour transférer des ordres dans des circuits logiques de transmission pyrotechnique, pour former des éléments de microfusibles de circuit de transmission électrique, pour servir d'initiateurs d'allumage ou pour former le chargement propulsif de micropropulseurs employés par exemple pour modifier le positionnement ou la trajectoire de satellites.

[0039] Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans toutefois la limiter :

Exemple 1

[0040] On a préparé une composition avec les composés suivants :

	% en poids
PAG-diol de masse moléculaire 2000,	57
BTHI	9,5
Triacétine (plastifiant)	3,5
NH ₄ ClO ₄ (dimension des grains 1 µm)	30

[0041] Les composés ont été mélangés dans un malaxeur horizontal à 50°C pendant 3 heures.

[0042] Avec cette composition, on a formé un film de dimensions 2 mm x 2 mm et d'épaisseur 0,1 mm par polymérisation entre deux plaques métalliques.

[0043] On a ensuite initié le film avec une puissance de 400 mW appliquée sur une surface rectangulaire de 0,1 mm x 2 mm pendant 600 ms au moyen d'une minirésistance électrique. Il brûle alors très rapidement avec une flamme régulière.

Exemple 2

[0044] On a préparé une composition avec les composés suivants :

	% en poids
PAG-diol de masse moléculaire 2000,	40,76
BTHI	6,74
Triacétine (plastifiant)	2,5
Dibutyl-dilaurate d'étain (catalyseur)	50 ppm
NH ₄ ClO ₄ (dimension des grains 3 µm)	50

[0045] Les composés ont été mélangés dans un malaxeur horizontal à 50°C pendant 3 heures.

[0046] Avec cette composition, on a formé par polymérisation entre deux plaques métalliques un film de dimensions 2 mm x 2 mm et d'épaisseur 0,2 mm. On a initié le film avec une puissance de 800 mW appliquée sur une surface rectangulaire de 0,1 mm x 2 mm pendant un temps de 20 ms au moyen d'une minirésistance électrique. La température d'initiation est alors de 300°C. Le film brûle très rapidement à une vitesse de 2,3 mm/s.

[0047] La quantité de chaleur produite par la combustion est de 3654 kJ/g.

[0048] Les gaz qui se dégagent sont principalement de l'hydrogène, de l'azote et de l'oxyde de carbone.

Exemple 3

[0049] On a préparé une composition avec les composés suivants :

	% en poids
Polyadipate de diéthylène glycol de masse moléculaire 3800	8,33
Agent pontant	0,25
Nitro méthyl aniline (NMA)	0,05
Dinitro phényl amine (2-NDPA)	0,78
TMETN	19,15

EP 0 936 205 A1

(suite)

	% en poids
BTTN	4,78
BTHI	1,66
NH ₄ ClO ₄	32
Octogène	33

5

10 [0050] Les composés ont été mélangés dans un malaxeur horizontal à 50°C pendant 3 heures.

[0051] Le rendement gazeux théorique du matériau est de 0,6 l/g.

[0052] Les principaux gaz dégagés sont de l'oxyde de carbone, du gaz carbonique, de l'hydrogène, de l'azote et de la vapeur d'eau.

15

Revendications

20

1. Matériau pyrotechnique non détonable, auto-combustible à la pression atmosphérique ou à une pression voisine de celle-ci, comprenant un liant énergétique et du perchlorate d'ammonium, caractérisé en ce qu'il a une épaisseur inférieure à 500 µm ou une masse inférieure à 15 mg, qu'il est auto-combustible après initiation ponctuelle par une puissance électrique P, telle que $150 \text{ mW} \leq P \leq 800 \text{ mW}$, pendant un temps t, tel que $20 \text{ ms} \leq t \leq 600 \text{ ms}$, et qu'il comprend :

25

- de 25% à 80% en poids d'un liant énergétique à base de polyazoture de glycidyle (PAG), ou de poly-3,3-bis (azidométhyl)oxétane (BAMO), ou de polyester et d'au moins un plastifiant énergétique, ou de polyéther et d'au moins un plastifiant énergétique,
- de 10% à 70% en poids de perchlorate d'ammonium dont la dimension des grains est comprise entre 0,5 et 30 µm, et
- de 0% à 45% en poids d'au moins une nitramine.

30

2. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il a une épaisseur inférieure ou égale à 300 µm ou une masse inférieure ou égale à 3 mg.

35

3. Matériau selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il comprend :

- de 30% à 80% en poids du liant énergétique à base de PAG ou de BAMO, et
- de 20% à 70% en poids de perchlorate d'ammonium.

40

4. Matériau selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il comprend :

- de 25% à 70% en poids du liant énergétique à base de polyester ou de polyéther et d'au moins un plastifiant énergétique
- de 10% à 35% en poids de perchlorate d'ammonium, et
- de 0% à 45% en poids d'au moins une nitramine.

45

5. Matériau selon la revendication 1, 2 ou 3, caractérisé en ce qu'il comprend :

- de 40% à 60% en poids du liant énergétique à base de PAG ou de BAMO, et
- de 40% à 60% en poids de perchlorate d'ammonium.

50

6. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 et 5, caractérisé en ce que le liant énergétique est à base de PAG.

55

7. Matériau selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'il comprend :

- de 35% à 50% en poids du liant à base de polyester ou de polyéther et d'au moins un plastifiant énergétique,
- de 20% à 32% en poids de perchlorate d'ammonium, et
- de 20% à 35% en poids d'au moins une nitramine.

EP 0 936 205 A1

- 5
8. Matériau selon la revendication 1, 2, 4 ou 7, caractérisé en ce que le polyester est choisi parmi les polyadipates d'alkylèneglycol ou de polyalkylèneglycol, le polyéther est choisi parmi les polyalkylèneglycols, le plastifiant énergétique est choisi dans le groupe constitué par la nitroglycérine, le trinitrate de butanetriol, le trinitrate de triméthyloléthane, le trinitrate de triéthylèneglycol et les mélanges de ces composés, la nitramine est l'octogène ou l'hexogène ou un mélange de ces composés.
- 10
9. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la dimension des grains de perchlorate d'ammonium est choisie dans la gamme de 1 à 10 μm .
- 10
10. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est sous forme de perles.
- 15
11. Composition énergétique non durcie pour réaliser un matériau conforme à l'une des revendications 1 à 10, caractérisée en ce qu'elle comprend les composés et les proportions de ceux-ci tels que mentionnés dans l'une quelconque des revendications 1 et 3 à 9.
- 15
12. Utilisation du matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 comme microgénérateur de gaz, micro-propulseur ou microgénérateur de chaleur.

20

25

30

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 99 40 0281

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 059, no. 5, 2 septembre 1963 Columbus, Ohio, US; abstract no. 4967b, TAKSAKI FUKADA ET AL.: "Influence of particle size of ammonium perchlorate on the burning characteristics of a composite propellant" XP002083113 * abrégé * & Intern. Symp. Rockets, Astronaut., Proc., 3rd 1961, pages 289-294 ---	1,11	C06B45/12 C06B45/10 C06D5/00 C06B29/22
X	US 3 791 892 A (A.J. HAMMOND ET AL.) 12 février 1974 * colonne 3, ligne 65 - colonne 4, ligne 37; revendications *	1,11	
X	US 3 745 076 A (D.V. SICKMAN ET AL.) 10 juillet 1973 * colonne 4, ligne 65 - colonne 5, ligne 50; revendications *	1,11	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
X	WO 95 09824 A (THIOLKOL CORPORATION) 13 avril 1995 * page 5, ligne 3 - ligne 36 * * page 7, ligne 13 - ligne 25; revendications; exemples 1-3 *	1,11	C06B C06D
Y	EP 0 208 983 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 21 janvier 1987 * page 3, ligne 20 - ligne 26; revendications *	1,11	
Y	GB 1 283 691 A (THIOLKOL CHEMICAL CORPORATION) 2 août 1972 * page 4, ligne 11 - ligne 36; revendications *	1,11	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 21 mai 1999	Examineur Schut, R
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date 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			

EPO FORM 1503.03.82 (P04C02)



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 99 40 0281

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
Y	GB 2 296 248 A (SECR DEFENCE) 26 juin 1996 * page 2, ligne 30 - page 4, ligne 13; revendications *	1	
X	--- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 118, no. 22, 31 mai 1993 Columbus, Ohio, US; abstract no. 215916u, SHEN, SHIN-MING ET AL.: "Thermal decomposition of cured GAP-AP propellants containing catocene" page 173; XP000408197 * abrégé * & THERMOCHIM. ACTA, vol. 216, 1993, pages 256-266,	1,11	
A	FR 2 737 289 A (THIOKOL CORPORATION) 31 janvier 1997 * page 7, ligne 32 - page 8, ligne 24 * * page 14, ligne 10 - ligne 27; revendications *	1,11,12	
A	--- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 126, no. 21, 26 mai 1997 Columbus, Ohio, US; abstract no. 279774u, ZHANG, BAOYAN ET AL.: "Mechanical properties of thermoplastic polyurethane composites" page 861; XP000665445 * abrégé * & BINGGONG XUEBAO, HUOHUANGONG FENCE, vol. 19, no. 1, 1997, pages 16-19, --- -/--	1,12	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 21 mai 1999	Examineur Schut, R
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date 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			

EPO FORM 1503 03.82 (F04C02)



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 99 40 0281

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée
T	WO 98 22719 A (LABORATOIRES D'HYGIENE ET DE DIETETIQUE (L.H.D.)) 28 mai 1998 * revendications *	12
A	US 5 059 175 A (B.K. HANOVER ET AL.) 22 octobre 1991 * colonne 3, ligne 26 - ligne 48; revendications *	12
		CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications		
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examineur
LA HAYE	21 mai 1999	Schut, R
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</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 antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

EPO FORM 1503 03/82 (P04/C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 99 40 0281

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

21-05-1999

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3791892 A	12-02-1974	AUCUN	
US 3745076 A	10-07-1973	AUCUN	
WO 9509824 A	13-04-1995	AU 7952994 A	01-05-1995
EP 0208983 A	21-01-1987	DE 3523953 A	15-01-1987
GB 1283691 A	02-08-1972	AUCUN	
GB 2296248 A	26-06-1996	AUCUN	
FR 2737289 A	31-01-1997	US 5616884 A CA 2101175 A GB 2307032 A, B	01-04-1997 25-10-1996 14-05-1997
WO 9822719 A	28-05-1998	FR 2756032 A FR 2764034 A AU 5227798 A	22-05-1998 04-12-1998 10-06-1998
US 5059175 A	22-10-1991	US 5196002 A	23-03-1993

EPO FORM P0460

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