

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 16.03.01.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 20.09.02 Bulletin 02/38.

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

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : ATOFINA Société anonyme — FR.

⑦② Inventeur(s) : MARTIN LAURENT, LINEMANN
REINHARD et LACROIX CHRISTOPHE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : CABINET CHAILLOT.

⑤④ COPOLYMERES DE POLYESTERS A CRISTALLISATION AMELIOREE.

⑤⑦ Copolymère d'au moins un polyester linéaire saturé et
d'au moins une polyoléfine hydroxylée.

Le polyester est en particulier au polyéthylène téréphta-
late. De préférence, la polyoléfine hydroxylée est un poly-
diène hydroxylé, et en particulier un polybutadiène
hydroxylé.

L'invention décrit également un procédé de fabrication
de ces copolymères.

Ces copolymères présentent un comportement de cris-
tallisation amélioré qui est particulièrement utile lors du
moulage.



COPOLYMERES DE POLYESTERS A CRISTALLISATION
AMELIOREE

5

L'invention se rapporte à des additifs permettant d'améliorer le comportement au moulage de polyesters linéaires saturés, en particulier du polyéthylène téréphtalate.

Les formulations de polyesters linéaires saturés, tels que le polyéthylène téréphtalate (PET), permettent l'obtention par moulage de matériaux présentant de
10 bonnes propriétés physiques telles que la résistance à la flexion, la résistance à la contrainte, le module ou encore la résistance à l'impact. Pour cela, la formulation doit présenter de bonnes propriétés d'extrudabilité, c'est-à-dire avoir un indice de fluidité (MFI) suffisant pour la coulée dans les moules, une bonne "démoulabilité" ainsi que
15 de bonnes propriétés de surface.

La vitesse de cristallisation détermine le temps de séjour du polymère dans les moules et donc la cadence de production. Pour le polyéthylène téréphtalate en particulier, la vitesse de cristallisation est en effet très faible. Cela entraîne une faible productivité due à un temps de cycle important. Afin de réduire le temps de cycle, il
20 est souhaitable que la cristallisation du matériau débute à une température élevée, autrement dit que le polymère présente un point de fusion élevé. En effet, la vitesse de cristallisation est plus rapide à température élevée. En outre, il est favorable que la cristallisation continue aussi longtemps que possible pendant la phase de refroidissement. Ainsi, une faible température de transition vitreuse est avantageuse.

La température de transition vitreuse des polyesters linéaires saturés tels que le polyéthylène téréphtalate est supérieure à la température ambiante. Afin de permettre la cristallisation, les moules doivent donc être chauffés. L'abaissement de la température de transition vitreuse permettrait donc en outre des économies substantielles sur le coût de chauffage. Pour la mise en œuvre industrielle, il serait
25 souhaitable que des propriétés suffisantes puissent être obtenues avec des moules chauffés par circuit à eau, c'est-à-dire des moules chauffés à des températures de l'ordre de 80°C à 110°C.

De nombreux additifs sont connus pour augmenter la cristallinité ou la vitesse de cristallisation des polyesters linéaires saturés.

35 On distingue les agents nucléants physiques et chimiques. Les agents nucléants physiques apportent essentiellement des germes de cristallisation. Une des voies les plus simples consiste à ajouter une charge de matière finement divisée de type talc.

La nucléation de type chimique est illustrée dans le brevet américain US 3 761 450, qui décrit des compositions à base de polyesters saturés linéaires comprenant une faible quantité de sels de lithium et/ou de sodium d'acides polycarboxylique afin d'accroître le taux de cristallinité. Le disodium 1,10-
5 dodécanedicarboxylate y est utilisé. L'utilisation d'agents nucléants sur base de sel de sodium ou de potassium dans des polymères cristallisables est aussi connue.

Les brevets américains US 3 435 093, US 3 516 957 et US 3 639 527 décrivent plusieurs approches applicables au polyéthylène téréphtalate. Ces brevets proposent l'utilisation de sel d'hydrocarbure et d'acide carboxylique polymérique comme agent
10 de nucléation.

Le brevet britannique GB 1 315 699 propose l'utilisation de sels de sodium, de lithium ou de baryum d'acides mono- ou polycarboxyliques de faible poids moléculaire.

Une autre approche pour améliorer les propriétés de cristallisation consiste à
15 utiliser un additif permettant d'accroître la mobilité des chaînes du polyester et d'ainsi permettre la cristallisation à plus faible température. L'un des premiers additifs de ce type à être utilisé est le dibenzoate de néopentylglycol.

Le document EP 0 483354 A1 décrit des copolymères de polyester présentant une vitesse de cristallisation élevée. Ces copolymères sont obtenus par
20 polymérisation directe d'acide téréphtalique avec un composé glycol comprenant un diol aliphatique de 2 à 16 carbones et du 1,4-cyclohexanediméthanol.

La présente invention propose une solution originale pour améliorer les propriétés de cristallisation des polyesters. Un premier objet de l'invention concerne des copolymères d'au moins un polyester linéaire saturé et d'au moins un polyoléfine
25 hydroxylé, en particulier de polydiène tels que polybutadiène, hydroxylé. Un autre objet de l'invention est leur procédé de préparation. Un troisième objet vise un procédé de fabrication d'articles moulés mettant en œuvre ces copolymères. Un dernier objet est enfin l'utilisation des copolymères selon l'invention pour améliorer les propriétés de cristallisation des compositions de polyester.

30 Les formulations de copolyesters selon l'invention permettent d'augmenter de façon significative le point de fusion ainsi que l'enthalpie de cristallisation ainsi que d'abaisser la température de transition vitreuse. Ces formulations permettent également de conserver les propriétés avantageuses du polyester.

La cristallisation peut se dérouler sur une plage de température plus étendue.
35 Ainsi, la cristallisation peut être accélérée et on peut obtenir un taux de cristallinité plus élevé. Ces formulations permettent en particulier une accélération de la cadence de production de moulage.

Les formulations de copolyesters selon l'invention présentent en outre une température de transition vitreuse plus faible que le polyéthylène téréphtalate conventionnel. Cela permet notamment d'utiliser des moules chauffés par circuit à eau, au lieu d'utiliser un circuit à huile.

5 L'ensemble de ces avantages conduit à une économie substantielle de moyens et permet de diminuer considérablement le coût de production d'articles moulés.

Dans l'ensemble de cet exposé, on entend par le terme « polyoléfine hydroxylée » tout polymère dérivé d'oléfines portant au moins une fonction hydroxyle. En particulier sont visés les polydiènes, et parmi ceux-ci sont préférés les
10 polybutadiènes, et tout particulièrement le polybutadiène hydroxy téléchélique.

Ces composés, par exemple les oligomères de diène conjugué hydroxytéléchélique peuvent être obtenus par différents procédés tels que la polymérisation radicalaire de diène conjugué ayant de 4 à 20 atomes de carbone en présence d'un amorceur de polymérisation tel que le peroxyde d'hydrogène ou un composé azoïque tel que
15 l'azobis-2,2'[méthyl-2, N-(hydroxy-2 éthyl)propionamide] ou la polymérisation anionique de diène conjugué ayant de 4 à 20 atomes de carbone en présence d'un catalyseur tel que le naphthalène dilithium. Le diène conjugué du polydiène polyol est choisi dans le groupe comprenant le butadiène, l'isoprène, le chloroprène, le pentadiène-1,3, le cyclopentadiène, de préférence le butadiène. Conviennent
20 également les copolymères de diènes conjugués et de monomères vinyliques et acryliques tels que le styrène et l'acrylonitrile. Il est également possible d'utiliser des oligomères hydroxytéléchéliques de butadiène epoxydés sur la chaîne ou bien encore des oligomères hydrogénés hydroxytéléchéliques de diènes conjugués. Ils présentent des fonctionnalités allant de 1 à 5 et de préférence entre 1,8 et 3. A titre d'illustration,
25 on citera les polybutadiènes hydroxylés commercialisés par la Société Elf Atochem S.A. sous les dénominations PolyBD®R45 HT et PolyBD®R20 LM.

De préférence, la polyoléfine hydroxylée présente un poids moléculaire en masse compris entre 500 – 15000 et de préférence entre 1000 et 3000.

Avantageusement, la polyoléfine hydroxylée présente un taux d'hydroxyle
30 compris entre 0,5 et 5.

Il est également avantageux de fournir la polyoléfine hydroxylée sous forme dispersée dans un copolymère d'éthylène fonctionnalisé ou non, tel que par exemple du Lotryl ou Lotader (commercialisés par Atofina).

On entend par le terme « polyester » un polyester linéaire saturé cristallisable.
35 En particulier sont visés le polyéthylène téréphtalate ainsi que le polybutylène téréphtalate, le polycyclohexanediméthylène téréphtalate.

Il est également possible de mettre en œuvre des mélanges de plusieurs polyesters et/ou de plusieurs polyoléfines hydroxylés pour l'obtention de copolymères selon l'invention.

En général, le copolymère comprend de 0,5 à 40, de préférence de 5 à 30 et
5 avantageusement de 10 à 20 % en poids de motif de polyoléfine hydroxylée.

Le copolymère peut comprendre en outre un ou plusieurs des additifs conventionnels, tels que des pigments, stabilisants, antioxydants, agents matifiants, plastifiants, lubrifiants, charges, cires, agents thermostabilisants ou encore agents ignifugeants.

10 Ainsi, la polyoléfine hydroxylée peut être avantageusement mise en œuvre en mélange avec 0.1 à 2, de préférence 0.2 à 0.7 % en poids d'un antioxydant.

Avantageusement, le copolymère peut en outre comprendre des charges, notamment des fibres de verre, du TiO₂, du talc, de la craie ou d'autres charges connues en tant que telles.

15 Il est également possible d'ajouter au copolymère d'autres polymères tels que le polycarbonate ou des (co)polyoléfines fonctionnalisés ou non et/ou des modifiants choc afin d'améliorer les propriétés mécaniques.

Ces (co)polyoléfines, notamment d'éthylène, sont des (co)polymères d'éthylène avec un monomère tel que le propylène, l'acétate de vinyle, le
20 (mét)acrylate d'alkyle (de méthyle, éthyle, butyle ou hexyle par exemple). Les copolymères peuvent éventuellement être fonctionnalisés par greffage, co- ou terpolymérisation avec par exemple des anhydrides tels que l'anhydride malique ou des époxy tels que le (méth)acrylate de glycidyle.

Le copolymère selon l'invention peut en outre comprendre des modifiants de
25 choc connus par l'homme de l'art. On citera par exemple les copolymères d'éthylène ou encore les core shell. Ces derniers sont décrits par exemple dans FR 91/16612 et WO 99/47604.

La synthèse des copolymères selon l'invention peut être réalisée selon plusieurs procédés.

30 Selon un mode de réalisation, le procédé comprend l'étape de copolymérisation d'au moins un polyester linéaire saturé et d'au moins une polyoléfine hydroxylée.

Selon un autre mode de réalisation, le procédé comprend l'étape de copolymérisation des monomères précurseurs du au moins un polyester et du au moins une polyoléfine hydroxylée.

35 Ainsi, il est possible de copolymériser le polyester avec la polyoléfine hydroxylée par mélange. De préférence, la copolymérisation est conduite en présence d'un catalyseur de transestérification. De tels catalyseurs sont par exemple le titane de tétrabutyle et le dibutyl dilaurate d'étain. La réaction de copolymérisation est

avantageusement réalisée à température élevée. De préférence, la température de copolymérisation est comprise entre 100 et 400°C, de préférence entre 150 et 350°C et encore préféré entre 250 et 300°C.

Le catalyseur peut être additionné à la polyoléfine hydroxylée, au polyester ou il peut être ajouté ultérieurement au mélange du polyester et de la polyoléfine hydroxylée.

Il est également possible de copolymériser directement les monomères précurseurs du polyester avec la polyoléfine hydroxylée selon les procédés de synthèse classique de polycondensation ou de polytransestérification.

Les monomères précurseurs du polyester comprennent en général un acide dicarboxylique et un diol court ayant de 2 à 12 atomes de carbone. Comme exemple d'acide dicarboxylique, on pourra citer l'acide téréphtalique et l'acide isophtalique. A titre d'illustration pour les diols courts on peut mentionner l'éthanediol, le propanediol, le butanediol et l'hexanediol.

Les conditions de copolymérisation peuvent être très proches de celles de la polycondensation du polyester et sauront être déterminées par des essais de routine par l'homme du métier. Avantageusement, la réaction est conduite en présence d'un catalyseur de condensation conventionnel.

Avantageusement, la copolymérisation est réalisée dans un réacteur, par exemple dans un réacteur classique utilisé pour la polycondensation.

En alternative, la copolymérisation peut être réalisée dans une machine comprenant au moins une vis.

En particulier, la synthèse du copolymère à partir du polyester et de la polyoléfine hydroxylée peut ainsi être réalisée dans un malaxeur tel qu'un Comalaxeur Buss ou alors dans une extrudeuse.

Ces copolyesters selon l'invention ainsi obtenus présentent d'excellentes propriétés de cristallisation et peuvent avantageusement être utilisés par exemple directement comme matériau de moulage. Par moulage, on entend toutes les techniques de mise en forme sans enlèvement de matière mettant en œuvre un moule, par exemple le moulage par compression, par transfert, par injection ou par extrusion.

Ils peuvent être utiles également dans toute autre application dans laquelle la cristallisation du polyester joue un rôle important, par exemple les colles thermofusibles (hot-melt).

Selon un autre aspect de l'invention, un procédé de fabrication d'articles moulés comprenant les étapes de chargement d'un moule avec un copolymère selon l'invention à l'état fondu, le maintien du moule à une température inférieure au point

de fusion mais supérieure à la transition vitreuse, le refroidissement à une température inférieure à la transition vitreuse, et le démoulage.

Selon un mode de réalisation, le moule est maintenu à une température inférieure au point de fusion mais supérieure à la transition vitreuse à l'aide d'un circuit d'eau.

En particulier, selon un aspect de l'invention, les copolyesters peuvent aussi être utilisés comme additifs dans un polyester conventionnel pour en améliorer les propriétés de cristallisation. Une telle composition comprend de préférence 1 à 30 % en poids de copolymère selon l'invention.

EXEMPLES

Exemple 1 : Copolyester 1

Dans un erlenmeyer, un prémélange de PolyBD[®] R20LM (commercialisé par Atofina) et de 0,5 % en masse d'antioxydant Irganox 1098 (Bayer) est tout d'abord réalisé. Ensuite, 100 g de polyester PET Eastapack 9921W (Eastman) sont introduits dans un réacteur en verre de type tube. 10 g du prémélange de PolyBD[®] R20LM et d'Irganox 1098 sont ensuite ajoutés. L'ensemble est alors mis en chauffe à 270°C au moyen d'un bain d'huile et vigoureusement mélangé. 1 g d'une solution à 50 % de titanate de tétrabutyle dans le toluène est ensuite introduit au moyen d'une seringue. L'ensemble de la réaction se réalise sous atmosphère inerte. Après quelques minutes, le copolymère obtenu est refroidi et analysé en DSC.

Exemple 2 : Copolyesters 2a; 2b, 2c

Dans un erlenmeyer, un prémélange de PolyBD[®] R20LM, de 0,5 % en masse d'antioxydant Irganox 1098 et de 5 % en masse de titanate de tétrabutyle est tout d'abord réalisé. Ensuite, 100 g de polyester PET Eastpack 9921W sont introduits dans trois réacteurs en verre de type tube. 1 g, 5 g et 20 g prémélangés de PolyBD[®] R20LM, d'Irganox 1098 et de catalyseurs sont ensuite ajoutés dans les trois réacteurs. L'ensemble est alors mis en chauffe à 270°C au moyen d'un bain d'huile et vigoureusement mélangé. L'ensemble de la réaction se réalise sous atmosphère inerte. Après quelques minutes, le copolymère obtenu est refroidi et analysé en DSC.

Exemple 3 : Copolyester 3

Dans un erlenmeyer, un prémélange de PolyBD[®] R20LM et de 0,5 % en masse d'antioxydant Irganox 1098 est tout d'abord réalisé. Ensuite, 100 g de polyester PET Eastpack 9921W sont introduits dans un réacteur en verre de type tube. 10 g du prémélange de PolyBD[®] R20LM et d'Irganox 1098 sont ensuite ajoutés. L'ensemble est alors mis en chauffe à 270°C au moyen d'un bain d'huile et vigoureusement

mélangé. 0,5 g de DBTL (dilaurate de dibutylétain) est ensuite introduit au moyen d'une seringue. L'ensemble de la réaction se réalise sous atmosphère inerte. Après quelques minutes, le copolymère obtenu est refroidi et analysé en DSC.

5 Exemple 4 : Copolyester 4

Dans un erlenmeyer, un prémélange de PolyBD[®] R45HT et de 0,5 % en masse d'antioxydant Irganox 1098 est tout d'abord réalisé. Ensuite, 100 g de polyester PET Eastpack 9921W sont introduits dans un réacteur en verre de type tube. 10 g du prémélange de PolyBD[®] R45HT et d'Irganox 1098 sont ensuite ajoutés. L'ensemble est
10 alors mis en chauffe à 270°C au moyen d'un bain d'huile et vigoureusement mélangé. 0,5 g de dilaurate de dibutylétain est ensuite introduit au moyen d'une seringue. L'ensemble de la réaction se réalise sous atmosphère inerte. Après quelques minutes, le copolymère obtenu est refroidi et analysé en DSC.

15 Le tableau 1 compare les températures de cristallisation des polymères des exemples 1 à 4 obtenues des thermographes DSC et les compare à un polyester de référence (PET Eastpack 9921 W). Ces résultats montrent clairement que les copolymères obtenus à partir de polybutadiène hydroxylés possèdent une température de cristallisation supérieure à celle du PET de référence.

20 La comparaison de l'enthalpie de cristallisation permet d'évaluer le taux de cristallisation d'un polymère. On voit à partir des valeurs portées dans le tableau 1 que les enthalpies de cristallisation des copolymères selon l'invention sont significativement supérieures à celle du PET de référence.

25 Le tableau 1 contient également les valeurs de la température de transition vitreuse pour les exemples et le PET de référence. On note que la transition vitreuse est située pour tous les exemples selon l'invention à une température inférieure à celle du PET de référence. Ainsi, les propriétés thermiques des copolymères de la présente invention démontrent clairement de meilleures propriétés de cristallisation.

30

Tableau 1

	Transition vitreuse		Fusion		Cristallisation	
	T _g (°C)	ΔCp (J/g°C)	T _{fusion} (°C)	ΔH (J/g)	T _c (°C)	ΔH (J/g)
PET Eastpack 9921 W	79,5	0,165	238.9	61	152	2,7
Copolyester 1	59	0,163	249	52	175,2	45,3
Copolyester 2a	76.5	0,125	242	43	153	36
Copolyester 2b	66	0,124	249	40,7	171,5	41,25
Copolyester 2c	56	0,150	248	45.9	176	40,92
Copolyester 3	57	0,162	252	51	171	41,69
Copolyester 4	68.8	0,169	252.8	48,78	169,1	46,41

REVENDICATIONS

1.- Copolymère d'au moins un polyester linéaire saturé et d'au moins une polyoléfine hydroxylée.

5

2.- Copolymère selon la revendication 1, dans lequel le polyester est le polyéthylène téréphtalate.

3.- Copolymère selon la revendication 1 ou 2, dans lequel la polyoléfine hydroxylée est un polydiène hydroxylé, de préférence un polybutadiène hydroxylé.

10

4.- Copolymère selon la revendication 3, dans lequel le polydiène hydroxylé est un polybutadiène hydroxy téléchélique.

15

5.- Copolymère selon l'une des revendications précédentes comprenant de 0,5 à 40, de préférence de 5 à 30 et avantageusement de 10 à 20 % en poids de motif de polyoléfine hydroxylée.

20

6.- Copolymères selon l'une des revendications précédentes, comprenant en outre des additifs choisis parmi le polycarbonate et/ou des (co)polyoléfines, fonctionnalisés ou non, et/ou des modifiants choc.

7.- Procédé de préparation d'un copolymère selon l'une des revendications précédentes, comprenant l'étape de copolymérisation d'au moins un polyester linéaire saturé et d'au moins une polyoléfine hydroxylée.

25

8.- Procédé de préparation d'un copolymère selon l'une des revendications 1 à 6, comprenant l'étape de copolymérisation des monomères précurseurs dudit au moins un polyester et d'au moins une polyoléfine hydroxylée.

30

9.- Procédé selon la revendication 7 ou 8, dans lequel la copolymérisation est réalisée dans un réacteur.

10.- Procédé selon la revendication 7 ou 8, dans lequel la copolymérisation est réalisée dans une machine comprenant au moins une vis.

35

11.- Procédé de fabrication d'articles moulés comprenant les étapes de :

- chargement d'un moule avec un copolymère selon l'une des revendications 1 à 6 à l'état fondu ;
- maintien du moule à une température inférieure au point de fusion mais supérieure à la transition vitreuse ;
- refroidissement à une température inférieure à la transition vitreuse ; et
- démoulage.

12.- Procédé de fabrication d'articles moulés, dans lequel le moule est maintenu à une température inférieure au point de fusion mais supérieure à la transition vitreuse à l'aide d'un circuit d'eau.

13.- Utilisation des copolymères selon l'une des revendications 1 à 6 pour l'amélioration des propriétés de cristallisation de compositions de polyester.

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

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

FA 600934
FR 0103601

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	EP 0 612 773 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO) 31 août 1994 (1994-08-31) * revendications 1,11 * * page 3, ligne 38 - ligne 41 * * page 7, ligne 37 - ligne 49 * * page 8, ligne 5 - ligne 22 * * page 12, ligne 46 - page 13, ligne 18 * ---	1,3,5, 7-10	C08G63/46 C08G63/78
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199212 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 1992-093934 XP002185587 & JP 04 039331 A (MITSUBISHI KASEI CORP), 10 février 1992 (1992-02-10) * abrégé *	1,3	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 372 (C-533), 5 octobre 1988 (1988-10-05) & JP 63 120718 A (TAKEMOTO OIL & FAT CO LTD), 25 mai 1988 (1988-05-25) * abrégé *	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
X	AU 76416 91 A (TAKEMOTO OIL & FAT CO LTD) 15 août 1991 (1991-08-15) * revendication 1 *	1	C08G C08L
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 04, 30 avril 1996 (1996-04-30) & JP 07 331044 A (KURARAY CO LTD), 19 décembre 1995 (1995-12-19) * abrégé *	1	
		-/--	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
13 décembre 2001		Niaounakis, M	
<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>			

1

EPO FORM 1503 12.99 (F04C14)

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 600934
FR 0103601

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 059 (C-270), 15 mars 1985 (1985-03-15) & JP 59 196324 A (MITSUI SEKIYU KAGAKU KOGYO KK), 7 novembre 1984 (1984-11-07) * abrégé *	1	
A	EP 0 504 742 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO) 23 septembre 1992 (1992-09-23) * revendications 1,2,9 * * page 2, ligne 22 - ligne 26 *	1	
A	EP 0 607 961 A (KURARAY CO) 27 juillet 1994 (1994-07-27) * revendications 1,2,5 *	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
13 décembre 2001		Niaounakis, M	
<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>			

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0103601 FA 600934**

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 13-12-2001
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
EP 0612773	A	31-08-1994	JP 7011098 A	13-01-1995
			JP 6256430 A	13-09-1994
			JP 6287309 A	11-10-1994
			DE 69401224 D1	06-02-1997
			DE 69401224 T2	15-05-1997
			EP 0612773 A1	31-08-1994
			US 5424359 A	13-06-1995
JP 4039331	A	10-02-1992	AUCUN	
JP 63120718	A	25-05-1988	JP 2070644 C	10-07-1996
			JP 7103207 B	08-11-1995
			KR 9100747 B1	06-02-1991
AU 7641691	A	15-08-1991	AU 638908 B2	08-07-1993
JP 07331044	A	19-12-1995	AUCUN	
JP 59196324	A	07-11-1984	JP 1722091 C	24-12-1992
			JP 4009171 B	19-02-1992
EP 0504742	A	23-09-1992	JP 4323239 A	12-11-1992
			JP 4323240 A	12-11-1992
			JP 4323241 A	12-11-1992
			DE 69206453 D1	18-01-1996
			DE 69206453 T2	02-05-1996
			EP 0504742 A1	23-09-1992
			US 5403887 A	04-04-1995
EP 0607961	A	27-07-1994	JP 7126501 A	16-05-1995
			DE 69418068 D1	02-06-1999
			DE 69418068 T2	30-12-1999
			EP 0607961 A2	27-07-1994
			JP 6271751 A	27-09-1994
			US 5393837 A	28-02-1995
			US 5439976 A	08-08-1995
			JP 7173269 A	11-07-1995