



SPF ECONOMIE, P.M.E.,
CLASSES MOYENNES & ENERGIE

NUMERO DE PUBLICATION : 1014226A3

NUMERO DE DEPOT : 2001/0404

Classif. Internat. : C08F F16L

Date de délivrance le : 03 Juin 2003

Le Ministre de l'Economie,

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 15 Juin 2001 à 15H25 à l'Office de la Propriété Intellectuelle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : POLYPROPYLENE BELGIUM (Naamloze Vennootschap)
Scheldelaan 480, B-2040 ANTWERPEN(BELGIQUE)

représenté(e)(s) par : ADYNS Gilbert, OFFICE KIRKPATRICK S.A., Avenue Wolfers 32 -
B 1310 LA HULPE.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE DE FABRICATION DE TUBES ET DE RACCORDS COMPRENANT UNE ETAPE DE RECUIT.

INVENTEUR(S) : Delaite Emmanuel, rue D'Italie 10, B-7090 Braine-le-Comte (BE); Rouyer Virgile, avenue Auguste Rodin 17, B-1050 Bruxelles (BE)

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 03 Juin 2003
PAR DELEGATION SPECIALE :

L. WUYTS
CONSEILLER

Procédé de fabrication de tubes et de raccords comprenant une étape de recuit.

La présente invention concerne un procédé de fabrication de tubes et de raccords, ainsi que les tubes et les raccords obtenus selon ce procédé. Elle concerne également l'utilisation de ces tubes et raccords pour le transport des fluides à basse pression et sous pression élevée.

Il est connu d'appliquer un recuit aux objets à base de polypropylène afin d'en améliorer les propriétés mécaniques. C'est ainsi que le document de Ito et al. dans J. of Appl. Polym. Sci., 1992, 46, 1221 et la demande de brevet JP 76/006190 décrivent un recuit appliqué à des copolymères séquencés du propylène et l'amélioration de la résistance à l'impact qui en découle. Le document JP 51/047947 décrit le recuit des tubes à base de copolymères séquencés du propylène. Le document JP 05/293907 décrit le recuit de tubes à base de polypropylène. Toutefois, les tubes décrits dans ces documents n'ont pas les propriétés mécaniques optimales, notamment en terme du compromis rigidité - résistance aux chocs - résistance à la fissuration lente.

La présente invention a pour but de procurer un procédé de fabrication de tubes et de raccords par mise en œuvre d'une composition à base de polymère du propylène, suivie d'un recuit, qui ne présente pas les inconvénients précités.

A cet effet, la présente invention concerne un procédé de fabrication de tubes et de raccords comprenant une première étape de mise en œuvre d'une composition à base de polymère du propylène comprenant :

- de 76 à 98 parties en poids d'un homopolymère cristallin du propylène ou d'un copolymère statistique (A) cristallin du propylène pouvant contenir jusqu'à 1,5% molaire d'unités monomériques dérivées de l'éthylène et/ou d'une alpha-oléfine contenant de 4 à 6 atomes de carbone,
 - de 24 à 2 parties en poids d'un copolymère statistique (B) contenant de 40 à 70 % molaire d'unités monomériques dérivées de l'éthylène et/ou d'une alpha-oléfine contenant de 4 à 6 atomes de carbone,
- de manière à obtenir un tube ou un raccord,
- et une deuxième étape de recuit desdits tubes ou raccords par chauffage pendant une durée comprise entre une heure et trois jours à une température entre 110 et 155°C.

La première étape du procédé selon l'invention peut être toute technique connue pour la fabrication d'objets par mélange en fondu de la composition à base de polymère du propylène suivie de la mise en forme de cette composition à l'état fondu. L'extrusion, généralement suivie d'une opération de découpe,

convient particulièrement bien pour la mise en forme des tubes. L'injection convient particulièrement bien pour la mise en forme des raccords.

La quantité de polymère (A) contenue dans la composition mise en œuvre dans le procédé selon l'invention est avantageusement d'au moins 80 parties en poids. Des teneurs en polymère (A) d'au plus 97 parties en poids donnent de
5 particulièrement bons résultats. De manière préférée le polymère (A) est un homopolymère cristallin du propylène.

La quantité de polymère (B) est le plus souvent d'au plus 20 parties en poids, des quantités d'au moins 3 parties en poids étant particulièrement
10 avantageuses. D'une manière préférée, le polymère (B) ne contient que des unités monomériques dérivées du propylène et de l'éthylène. Des copolymères statistiques contenant de 45 à 65 % molaire d'unités monomériques dérivées de l'éthylène conviennent particulièrement bien.

La teneur en comonomères mentionnée dans la présente description est
15 déterminée par spectrométrie IR à transformée de Fourier sur le polymère transformé en film pressé de 400 μm . Ce sont les bandes d'absorption à 740 et 720 cm^{-1} qui sont exploitées pour la détermination de la teneur en unités monomériques dérivées de l'éthylène. La bande d'absorption à 767 cm^{-1} est utilisée pour déterminer la teneur en unités monomériques dérivées du 1-butène.

L'indice de fluidité en fondu, appelé ci-après MFI, de la composition
20 mise en œuvre dans le procédé selon l'invention, est avantageusement de 0,05 g/10 min à 1,5 g/10 min. De manière préférée, le MFI de la composition mise en œuvre dans le procédé selon l'invention est d'au moins 0,1 g/10 min, plus particulièrement d'au moins 0,3 g/10 min. Des MFI d'au plus 1,3 g/10 min sont
25 préférés, et plus particulièrement d'au plus 1 g/10 min. On préfère tout particulièrement utiliser des compositions dont le MFI est d'au moins 0,3 g/10 min et d'au plus 0,8 g/10 min. L'utilisation dans le procédé selon l'invention de compositions dont le MFI est d'au moins 0,3 g/10 min présente l'avantage d'obtenir des tubes et des raccords à moindre coût pouvant être soudés à une plus
30 grande gamme de tubes. L'utilisation dans le procédé selon l'invention de compositions dont le MFI est d'au plus 0,8 g/10 min présente l'avantage d'obtenir des tubes et des raccords ayant de bonnes propriétés mécaniques.

La composition mise en œuvre dans le procédé selon l'invention est caractérisée le plus souvent par un rapport de la viscosité intrinsèque du
35 polymère (B) au polymère (A) de 0,8 à 3. Avantageusement ce rapport est d'au moins 0,9 et d'au plus 2.

La viscosité intrinsèque des polymères est mesurée selon la méthode décrite ci-après en rapport avec les exemples.

Les polymères (A) et (B) constituent au moins 50 % en poids, de préférence au moins 90 % en poids, par rapport au poids total de la composition mise en œuvre dans le procédé selon la présente invention. La composition mise en œuvre dans le procédé selon la présente invention peut notamment contenir d'autres polymères, des matières de charge, des stabilisants, des pigments, des antiacides ou des agents de nucléation. De préférence, les compositions mises en œuvre dans le procédé selon l'invention ne contiennent pas d'autres polymères organiques que les polymères (A) et (B). Il va de soi que les quantités respectives des polymères (A) et (B) mises en œuvre sont telles que leur somme soit égale à 100 parties en poids. De préférence, les compositions mises en œuvre dans le procédé selon l'invention sont exemptes d'agents nucléants parce qu'elles permettent d'obtenir après recuit un meilleur compromis rigidité-résistance aux chocs à moindre coût.

La composition mise en œuvre dans le procédé selon l'invention peut être obtenue par n'importe quelle technique appropriée. On peut par exemple procéder au mélange du polymère (A), du copolymère (B) et des éventuels additifs entre eux selon tout procédé connu tel que par exemple le mélange en fondu des deux polymères préformés. On préfère toutefois les procédés au cours desquels les polymères (A) et (B) sont préparés dans au moins deux étapes de polymérisation successives. Le polymère ainsi obtenu est généralement appelé copolymère séquencé du propylène. Généralement on procède d'abord à la préparation du polymère (A) et ensuite à la préparation du copolymère (B) en présence du polymère (A) issu de la première étape de polymérisation. Les étapes de polymérisation peuvent être effectuées chacune, indépendamment l'une de l'autre, en suspension dans un diluant hydrocarboné inerte, dans le propylène maintenu à l'état liquide ou encore en phase gazeuse, en lit agité ou en lit fluide.

Le procédé selon l'invention comprend une deuxième étape de recuit des tubes et des raccords. Dans le cadre de la présente invention, on entend par recuit une opération de chauffage prolongé du tube découpé ou du raccord obtenu selon la première étape du procédé selon l'invention, en-dessous de la température de fusion et au-dessus de la température de transition vitreuse dudit tube ou raccord, suivie d'un refroidissement lent jusqu'à température ambiante.

Avantageusement, la durée du chauffage ne dépasse pas 48 heures. Des durées de chauffage d'au moins 3 heures sont préférées. Des temps de chauffage d'au

moins 3 heures et d'au plus 48 heures permettent d'obtenir un compromis optimal entre d'une part les propriétés de rigidité et de résistance aux chocs et à la fissuration lente et d'autre part les coûts associés au recuit.

La température du chauffage est choisie avantageusement entre 120 et 150°C. Des températures de chauffage entre 135 et 145 °C sont tout particulièrement préférées, parce qu'elles conduisent à des tubes et des raccords ayant des propriétés mécaniques optimales.

La durée entre la première et la deuxième étape du procédé selon l'invention n'est pas critique et peut varier généralement entre quelques minutes et quelques mois. Toutefois, cette durée est le plus souvent suffisamment longue pour permettre un refroidissement jusqu'à température ambiante du tube découpé ou du raccord obtenu selon la première étape du procédé selon l'invention.

Le recuit du procédé selon l'invention est effectué le plus souvent dans n'importe quelle enceinte chauffée telle que par exemple les fours à circulation d'air chaud.

Le recuit du procédé selon l'invention permet d'améliorer les propriétés mécaniques des tubes et des raccords. Il permet la fabrication de tubes et de raccords qui ont à la fois une bonne rigidité, résistance à l'impact, aux chocs et à la fissuration lente.

Le procédé selon l'invention convient particulièrement bien pour la fabrication de tubes et de raccords destinés au transport de fluides basse pression tel que le transport des eaux usées ou le drainage; ces tubes et raccords constituent dès lors des objets particuliers de la présente invention. Le procédé selon l'invention convient particulièrement bien pour la fabrication de tubes et de raccords destinés au transport de fluides sous pression élevée tel que la distribution d'eau et de gaz; ces tubes et raccords constituent dès lors des objets particuliers de la présente invention.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention. Les méthodes de mesure des grandeurs mentionnées dans les exemples, les unités exprimant ces grandeurs et la signification des symboles utilisés dans ces exemples sont explicitées ci-dessous.

La viscosité intrinsèque des polymères est mesurée dans la tétraline à 140 °C au moyen d'un viscosimètre Ostwald sur des solutions à 1,5 g/l de polymère.

Les fractions de polymère solubles dans le xylène (XS) sont déterminées par mise en solution de 3 g de polymère dans 200 ml de m-xylène à température d'ébullition, refroidissement de la solution à 25°C par immersion dans un bain

d'eau et filtration de la fraction soluble à 25°C sur papier filtre correspondant à un G2 normalisé.

MFI : indice de fluidité de la composition mesuré sous charge de 2,16 kg à 230°C selon la norme ASTM 1238 (1998)

- 5 C₂ total : teneur totale en éthylène du polymère du propylène exprimée en % en poids et mesurée par spectrométrie infra-rouge sur un échantillon du polymère du propylène transformé en film d'une épaisseur de 400 µm et définie comme étant la somme des teneurs relatives en éthylène qui sont évaluées par l'absorbance des bandes caractéristiques à 720 cm⁻¹ et à 740 cm⁻¹.

- 10 [A] : quantité de polymère (A) présente dans la composition par rapport au poids total du polymère (A) et du polymère (B), exprimée en % en poids et estimée à partir de la relation : [A]=100 – [B]

[B] : quantité de polymère (B) présente dans la composition par rapport au poids total du polymère (A) et du polymère (B), exprimée en % en poids et estimée en

- 15 utilisant l'équation suivante :

$$[B] = \frac{100 \times (XS - XS_A)}{(XS_B - XS_A)}$$

dans laquelle

XS : fraction soluble dans le m-xylène à 25°C du polymère à base de propylène, exprimée en % en poids,

- 20 XS_A : fraction soluble dans le m-xylène à 25°C du polymère (A) exprimée en % en poids; dans le cas des copolymères séquencés, cette valeur est mesurée sur un échantillon prélevé au premier réacteur,

XS_B : fraction soluble dans le m-xylène à 25°C du polymère (B) exprimée en % en poids; dans le cas des copolymères séquencés, cette valeur est mesurée sur un

- 25 échantillon du polymère (B) préparé à cet effet et obtenu dans les mêmes conditions de polymérisation.

C₂ (B) : teneur en éthylène du polymère (B) exprimée en % en poids et calculée en utilisant la relation suivante :

$$C_2(B) = \frac{100 \times C_{2total}}{[B]}$$

- 30 β/α : rapport de la viscosité intrinsèque du polymère (B) au polymère (A) déterminée à partir de la relation :

$$\frac{\beta}{\alpha} = \left(\frac{\eta}{\alpha} - \frac{[A]}{100} \right) \frac{[B]}{100}$$

dans laquelle η représente la viscosité intrinsèque du mélange des polymères (A) et (B).

Charpy entaillé : résistance aux chocs mesurée selon la norme ISO 179/1_eA.

Charpy non entaillé : résistance aux chocs mesurée selon la norme ISO 179/1_eU.

5 T° r D-F : température de transition d'une rupture ductile à une rupture fragile.

PTI : Test du "poids tombant instrumenté", effectué à l'aide d'un appareil équipé d'une chambre thermostatée. Les courbes de la déflexion en fonction de la force ont été analysées selon la norme ISO 6603. La vitesse d'impact était de 6,26 m/s, le poids du percuteur était de 6,21 kg et l'énergie totale du percuteur
10 juste avant l'impact était de 121,8 J. Les échantillons de tubes d'une longueur d'environ 30 cm ont été fixés sur un support en acier en forme de V. La pointe du percuteur en acier durci avait la forme décrite dans la norme ISO 179, un rayon de 2 mm et un angle de 30°, et a été positionnée en sens longueur perpendiculaire au sens de la longueur du tube. La longueur du percuteur était de 30 mm.

15 ESCR : Résistance à la fissuration lente ("Environmental Stress Cracking Resistance") a été mesurée selon la norme ISO 1167 (1996).

Le module élastique en traction a été mesuré selon la norme ISO 527 sur des échantillons de type haltères selon la norme ISO 1BA obtenus par découpe de tubes extrudés d'une épaisseur d'environ 3 mm. Les essais de traction ont été
20 réalisés à température ambiante sur un appareil commercialisé par la firme ZWICK GmbH sous le nom ZWICK® Z020. La distance entre les pinces hydrauliques était de 50 mm et la vitesse de la traverse était de 50 mm/min. La contrainte a été mesurée à l'aide d'un extensomètre commercialisé par la firme ZWICK GmbH sous le nom ZWICK® Multisens; la longueur de référence était
25 de 25 mm. Les valeurs de module d'élasticité ont été calculées par régression linéaire entre 0,05 et 0,25 % de contrainte.

Exemple 1 (selon l'invention)

Une composition contenant 100 parties en poids d'un copolymère séquencé contenant un homopolymère du propylène (polymère (A)) et un
30 copolymère statistique (polymère (B)) obtenu par polymérisation en suspension dans l'hexane ayant les caractéristiques suivantes :

- MFI : 0,8 g/10 min
- β/α : 1,74
- C₂ total : 6,8 % en poids
- 35 - [B] : 14,5 % en poids
- C₂ (B) : 47 % en poids

et additivée de :

- 0,1 partie en poids de pentaérythrityl tétrakis(3,5-ditert-butyl-4-hydroxyphényl propionate) commercialisé sous la dénomination IRGANOX® 1010 par la firme CIBA-GEIGY,
- 5 - 0,05 partie en poids de bis(2,4-ditertiobutylphényl)pentaérythritol diphosphite commercialisé sous la dénomination ULTRANOX® 626 par la firme GENERAL ELECTRIC, et
- 0,06 partie en poids d'hydrotalcite DHT-4A pour 100 parties en poids de la composition,
- 10 a été mise en œuvre sur une extrudeuse de type monovis (type BATTENFELD) à 210°C de façon à obtenir des tubes ayant un diamètre de 110 et 50 mm.

Les tubes ainsi fabriqués ont été soumis à un traitement thermique dans une étuve hermétique commercialisée par la firme WTB BINDER

15 LABORTECHNIK GmbH sous le nom de WTB® Binder-Fed115, à 140°C sous air ventilé pendant 24 heures. Des tests Charpy entaillé ont été réalisés sur des éprouvettes découpées dans des tubes ayant un diamètre de 110 mm et une épaisseur de 4,6 mm. Les résultats se trouvent dans le tableau 1 ci-dessous. Les tests PTI ont été effectués sur des tubes ayant un diamètre de 50 mm et une

20 épaisseur de 2,9 mm. Le test ESCR a été réalisé à 80°C sous une contrainte de 4,2 MPa sur 3 échantillons de tubes ayant un diamètre de 50 mm et une épaisseur de 2,5 mm. Les résultats des tests PTI et ESCR (valeur moyenne de 3 essais) sont repris également dans le tableau 1.

Cette composition a également été mise en œuvre sur une presse à

25 injecter BATTENFELD® BA200/50 commercialisée par la firme BATTENFELD GmbH, à 230°C de manière à obtenir des éprouvettes injectées ayant une épaisseur de 4 mm qui ont été soumises à un recuit à 150°C pendant 24 heures. La valeur du module d'élasticité en traction mesuré sur ces éprouvettes injectées se trouve dans le tableau 1.

30 Exemple 2R (donné à titre de comparaison)

On a répété les opérations de l'exemple 1, mais sans effectuer le recuit. Les résultats se trouvent dans le tableau 1.

Tableau 1

Propriété	Unité	Ex.1	Ex. 2R
Charpy entaillé			
Résilience à 23°C	kJ/m ²	62,7	22,8
Résilience à 0°C	kJ/m ²	40	6,3
T° r D-F	°C	-10	20
Charpy non entaillé			
Résilience à -40°C	kJ/m ²	111,8	63,1
Résilience à 0°C	kJ/m ²	>240	137
T° r D-F	°C	-20	0
PTI à -30°C			
Résilience Rupture	J/mm	25,7 Ductile	5,6 Très fragile
PTI à -20°C			
Résilience Rupture	J/mm	>36 Absence	8,3 Très fragile
ESCR	heure	2524	400
Module élastique	MPa	1635	1360

REVENDICATIONS

1 - Procédé de fabrication de tubes et de raccords comprenant une première étape de mise en œuvre d'une composition à base de polymère du propylène comprenant :

- 5 - de 76 à 98 parties en poids d'un homopolymère cristallin du propylène ou d'un copolymère statistique (A) cristallin du propylène pouvant contenir jusqu'à 1,5% molaire d'unités monomériques dérivées de l'éthylène et/ou d'une alpha-oléfine contenant de 4 à 6 atomes de carbone,
- de 24 à 2 parties en poids d'un copolymère statistique (B) contenant de 40 à 70
10 % molaire d'unités monomériques dérivées de l'éthylène et/ou d'une alpha-oléfine contenant de 4 à 6 atomes de carbone,

de manière à obtenir un tube ou un raccord,

et une deuxième étape de recuit desdits tubes ou raccords par chauffage pendant une durée comprise entre une heure et trois jours à une température entre 110 et
15 155°C.

2 - Procédé de fabrication de tubes selon la revendication 1 dans lequel la première étape de mise en œuvre est effectuée par extrusion, suivie d'une opération de découpe.

3 - Procédé de fabrication de raccords selon la revendication 1 dans lequel
20 la première étape de mise en œuvre est effectuée par injection.

4 - Procédé de fabrication de tubes et raccords selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel la composition a un indice de fluidité en fondu de 0,05 à 1,5 g/10 minutes.

5 - Procédé de fabrication de tubes et raccords selon l'une quelconque
25 des revendications 1 à 4 dans lequel la composition a un rapport de la viscosité intrinsèque du polymère (B) au polymère (A) de 0,8 à 3.

6 - Procédé de fabrication de tubes et raccords selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel la composition est obtenue par un procédé de

- 10 -

préparation comprenant au moins deux étapes de polymérisation successives au cours desquelles sont préparés les polymères A et B.

7 - Tubes et raccords obtenus selon l'une quelconque des revendications 1 à 6.

5 8 - Utilisation de tubes et raccords obtenus selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 pour le transport des fluides basse pression.

9 - Utilisation de tubes et raccords obtenus selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 pour le transport des fluides sous pression.

ABREGEProcédé de fabrication de tubes et de raccords comprenant une étape de recuit.

Procédé de fabrication de tubes et de raccords comprenant une première étape de mise en œuvre d'une composition à base de polymère du propylène comprenant:

- de 76 à 98 parties en poids d'un homopolymère cristallin du propylène ou d'un copolymère statistique (A) cristallin du propylène pouvant contenir jusqu'à 1,5% molaire d'unités monomériques dérivées de l'éthylène et/ou d'une alpha-oléfine contenant de 4 à 6 atomes de carbone,
- de 24 à 2 parties en poids d'un copolymère statistique (B) contenant de 40 à 70 % molaire d'unités monomériques dérivées de l'éthylène et/ou d'une alpha-oléfine contenant de 4 à 6 atomes de carbone,

de manière à obtenir un tube ou un raccord,

et une deuxième étape de recuit desdits tubes ou raccords par chauffage pendant une durée comprise entre une heure et trois jours à une température entre 110 et 155°C.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BO 8280
BE 200100404

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.7)
X	WO 99 35430 A (BERNREITNER KLAUS ;BOREALIS AG (AT); KONRAD ROLAND (AT); EBNER KAR) 15 juillet 1999 (1999-07-15) * abrégé * * revendication 1; tableau 2 * ---	1-9	C08F297/08 B29C71/02 F16L9/127
D,Y	JUN-ICHI ITO ET AL: "ANNEALING OF COMMERCIAL BLOCK POLYPROPYLENE. I. THERMAL AND PHYSICAL PROPERTIES" JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, JOHN WILEY AND SONS INC. NEW YORK, US, vol. 46, no. 7, 5 novembre 1992 (1992-11-05), pages 1221-1233, XP000334944 ISSN: 0021-8995 * alinéa 'CONCLUSIONS!; tableau I * ---	1-9	
Y	EP 0 808 858 A (SOLVAY) 26 novembre 1997 (1997-11-26) * page 9, ligne 57; revendications 1,2 * ---	1-9	
D,Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 197613 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 1976-23708X XP002191917 & JP 51 006190 B (ASAHI CHEM IND CO LTD), 26 février 1976 (1976-02-26) * abrégé * -----	1-9	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7) C08F B29C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
1 mars 2002		Attalla, G	
CATEGORIE 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 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	

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

BO 8280
BE 200100404

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche 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.

01-03-2002

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9935430	A	15-07-1999	DE	19758124 C1	18-11-1999
			AU	2417499 A	26-07-1999
			CN	1285904 T	28-02-2001
			WO	9935430 A1	15-07-1999
			EP	1042629 A1	11-10-2000
EP 0808858	A	26-11-1997	BE	1006840 A5	03-01-1995
			AT	163945 T	15-03-1998
			AT	211746 T	15-01-2002
			BR	9301734 A	09-11-1993
			CA	2095385 A1	05-11-1993
			CN	1080641 A , B	12-01-1994
			CN	1166500 A	03-12-1997
			DE	69317324 D1	16-04-1998
			DE	69317324 T2	10-09-1998
			DE	69331445 D1	14-02-2002
			EP	0570045 A2	18-11-1993
			EP	0808858 A2	26-11-1997
			ES	2115717 T3	01-07-1998
			FI	932010 A	05-11-1993
			JP	6032829 A	08-02-1994
			MX	9302547 A1	29-07-1994
			NO	301171 B1	22-09-1997
			NO	970860 A	05-11-1993
			US	5902764 A	11-05-1999
			US	5922813 A	13-07-1999
			US	5891976 A	06-04-1999
JP 51006190	B	26-02-1976	AUCUN		