



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C08J 5/18, C08L 77/00	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 96/17003 (43) Date de publication internationale: 6 juin 1996 (06.06.96)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR95/01586</p> <p>(22) Date de dépôt international: 1er décembre 1995 (01.12.95)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 94/14521 2 décembre 1994 (02.12.94) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ELF ATOCHEM S.A. [FR/FR]; 4-8, cours Michelet, La Défense 10, F-92800 Puteaux (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): MELOT, Denis [FR/FR]; 10, rue Alexandre, F-27300 Bernay (FR). ALEX, Patrick [FR/FR]; 2, villa des Pommiers, F-91470 Limours-Pecquese (FR).</p> <p>(74) Mandataire: NEEL, Henry; ELF Atochem S.A., Dépt. Propriété Industrielle, 4-8, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).</p>	<p>(81) Etats désignés: AT, CA, CN, DE, FI, JP, KR, NO, SG, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i></p>	
<p>(54) Title: POLYAMIDE BLOCK AND POLYETHER BLOCK POLYAMIDE AND POLYMER BASED FILMS</p> <p>(54) Titre: FILMS A BASE DE POLYAMIDE ET DE POLYMERES A BLOCS POLYAMIDES ET BLOCS POLYETHERS</p> <p>(57) Abstract</p> <p>Films comprising PA-6 or PA-6,6 and a copolymer with polyamide blocks (6 or 6,6) and polytetramethyleneglycol blocks. Said films have a higher impact strength than a PA-6 or PA-6,6 film.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>L'invention concerne des films à base de PA-6 ou PA-6,6 et d'un copolymère à blocs polyamide (6 ou 6,6) et blocs polytétraméthylène glycol. Ils sont plus résistants à l'impact que le film de PA-6 ou PA-6,6.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	GB	Royaume-Uni	MR	Mauritanie
AU	Australie	GE	Géorgie	MW	Malawi
BB	Barbade	GN	Guinée	NE	Niger
BE	Belgique	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	HU	Hongrie	NO	Norvège
BG	Bulgarie	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	IT	Italie	PL	Pologne
BR	Bésil	JP	Japon	PT	Portugal
BY	Bélarus	KE	Kenya	RO	Roumanie
CA	Canada	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CF	République centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KR	République de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	SN	Sénégal
CN	Chine	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LV	Lettonie	TG	Togo
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DE	Allemagne	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
DK	Danemark	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
FR	France			VN	Viet Nam
GA	Gabon				

FILMS A BASE DE POLYAMIDE ET DE POLYMERES
A BLOCS POLYAMIDES ET BLOCS POLYETHERS

5

Description

La présente invention concerne des films à base de polyamide et de polymères à blocs polyamides et blocs polyéthers.

10

L'art antérieur JP 04-314 741 décrit des films constitués d'un mélange de (i) polyamide 6 et (ii) de polyétherestéramide. Le polyétherestéramide est un polymère bloc obtenu par la condensation de polyoxytetraméthylèneglycol et de blocs polyamides à extrémités acide carboxylique. Les blocs polyamides proviennent du polycaprolactame (PA-6) ou du polydodécalactame (PA-12). La quantité de polyétherestéramide est comprise entre 0,5 et 9 % en poids du mélange.

15

La propriété de ce film est de résister à la pliure à 0° C selon la méthode 101 c de la norme MIL-B-131 F. On mesure le nombre de trous produits au cours de 1 000 pliages.

20

Si la quantité de polyétherestéramide est trop faible, le perçage est important, si la quantité de polyétherestéramide est trop importante, on réduit la transparence et les propriétés mécaniques du film.

Dans cet art antérieur, le polyétherestéramide est tel que les proportions en poids des blocs polyamides et des blocs polyéthers sont dans le rapport 45/55 à 30/70.

25

Il est utile que les films de polyamide qu'on utilise dans l'industrie alimentaire présentent une bonne résistance au pliage notamment à basse température pour l'emballage des surgelés. Cependant, il est indispensable que les films pour emballer les produits surgelés (ou à surgeler) résistent à la perforation due aux parties saillantes ou aux arêtes vives de ces produits. Il est aussi utile qu'au cours du transport du produit surgelé et de sa manipulation, les dites parties saillantes et les arêtes vives ne provoquent pas un perçage du film.

30

Cette propriété est aussi recherchée pour l'emballage de matériel médical stérilisé. En effet, le perçage du film provoquerait une entrée d'air et donc une contamination. La demanderesse a trouvé que le test le plus représentatif de cette résistance était la résistance au choc, selon la norme ISO 7765-1 (Méthode B) d'un poinçon tombant d'une certaine hauteur sur le film.

35

La demanderesse a découvert des films à base de (i) polyamide constitué essentiellement de polyamide-6 ou de polyamide-6,6 et (ii) d'un polymère à blocs

polyamides et blocs polyéther, les blocs polyamides étant constitués essentiellement de polyamide-6 ou de polyamide-6,6, les blocs polyéthers étant constitués essentiellement de polytétraméthylène glycol, le rapport polyamide/polyéther en poids de (ii) étant supérieur ou égal à 50/50.

5 Le principal avantage de ces films est de présenter une résistance à l'impact selon ISO 7765-1 (Méthode 3) supérieure à celle du même film de polyamide.

L'art antérieur JP 04-314 741 cité plus haut a décrit des compositions proches, cependant, elles ne présentent pas une résistance suffisante à l'impact.

10 US 4 970 274 décrit des matières à mouler et des films de polyamide-6 contenant des polymères à blocs polyamides et blocs polyéthers. Cependant la combinaison des blocs polyamide-6 avec les blocs polytétraméthylène glycol (PTMG) n'est ni citée ni exemplifiée. La demanderesse a trouvé que cette
15 combinaison procurait des résultats particuliers, à savoir une résistance à l'impact tout en conservant la résistance à la traction et à la déchirure d'un film de polyamide-6 (PA-6) ou polyamide-6,6 (PA-6,6). Les films de l'invention ont une structure de matrice polyamide dans laquelle sont dispersés de nodules de polymères à blocs polyamides et blocs polyéther.

Ces nodules sont inférieurs à 0,3 μm .

20 L'art antérieur US 4 970 274 montre que les compositions de polyamide ont été assouplies mais avec une perte des propriétés mécaniques telles que par exemple la résistance à la traction, alors que dans la présente invention on a amélioré la résistance à l'impact sans perte des autres propriétés.

25 Un autre avantage de l'invention est que le polyamide et le polymère à blocs polyamides et blocs polyéther se mélangent très facilement par exemple dans l'extrudeuse qui alimente la machine de production du film. Il suffit de préparer un simple mélange à sec au tonneau (ou dry blend) il n'est pas nécessaire d'effectuer un compoundage, avec ou sans mélange maître, avec des profils de vis particuliers.

30 Le polyamide-6 est le produit de condensation du caprolactame ou de l'acide amino caproïque, le polyamide-6,6 est le produit de condensation de l'acide adipique et de l'hexaméthylène diamine.

35 On ne sortirait pas du cadre de l'invention si le PA-6 ou le PA-6,6 contiennent de faibles quantités d'autres polyamides, c'est-à-dire moins de 30 % en poids. Ces autres polyamides peuvent être choisis parmi les produits de condensation :

- d'un ou plusieurs aminoacides, tels les acides aminocaproïque, amino-7-heptanoïque, amino-11-undécanoïque et amino-12-dodécanoïque d'un ou plusieurs lactames tels que caprolactame, oenantholactame et lauryllactame ;

- d'un ou plusieurs sels ou mélanges de diamines telles l'hexaméthylène-diamine, la dodécaméthylènediamine, la métaxylylènediamine, le bis-p aminocyclohexylméthane et la triméthylhexaméthylène diamine avec des diacides tels que les acides isophtalique, téréphtalique, adipique, azélaïque, subérique, sébacique et dodécanedicarboxylique ;

ou des mélanges de plusieurs de ces monomères ce qui conduit à des copolyamides tels que par exemple le PA-6,10, le PA-6,12.

Le polyamide (i) (PA-6 ou PA-6,6) peut aussi contenir dans sa chaîne de faibles quantités d'autre monomères de polyamides, c'est-à-dire moins de 30 % en poids.

Par exemple, le PA-6 peut contenir des motifs lauryllactame, isophtalique, téréphtalique, ou hexaméthylène diamine.

Par exemple, le PA-6,6 peut contenir des motifs caprolactame, lauryllactame, isophtalique ou téréphtalique.

Au sens de l'invention, le polyamide (i) désigne aussi des mélanges à matrice PA-6 ou PA-6,6 avec des polyoléfines.

De tels mélanges sont décrits dans le brevet US 5 342 886. On peut encore citer les mélanges de polyamides et de copolymères d'éthylène et d'acrylates d'alkyle. De tels mélanges sont par exemple décrits dans US 5 070 145 et EP 564 338.

Les polymères (ii) à blocs polyamides et blocs polyéthers résultent de la copolycondensation de séquences polyamides à extrémités réactives avec des séquences polyéthers à extrémités réactives, telles que, entre autres :

- 1) Séquences polyamides à bouts de chaîne diamines avec des séquences polyoxyalkylènes à bouts de chaînes dicarboxyliques.
- 2) Séquences polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques avec des séquences polyoxyalkylènes à bouts de chaînes diamines obtenues par cyanoéthylation et hydrogénation de séquences polyoxyalkylène alpha-oméga dihydroxylées aliphatique appelées polyétherdiols.
- 3) Séquences polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques avec des polyétherdiols, les produits obtenus étant, dans ce cas particulier, des polyétheresteramides.

Les séquences polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques proviennent, par exemple, de la condensation d'acides alpha-oméga

aminocarboxyliques ou de diacides carboxyliques et diamines en présence d'un diacide carboxylique limiteur de chaîne.

La masse molaire en nombre M_n des séquences polyamides est comprise entre 300 et 15 000 et de préférence entre 600 et 5 000. La masse M_n des séquences polyéther est comprise entre 100 et 6 000 et de préférence entre 200 et 3 000.

Les polymères à blocs polyamides et blocs polyéthers peuvent aussi comprendre des motifs répartis de façon aléatoire. Ces polymères peuvent être préparés par la réaction simultanée du polyéther et des précurseurs des blocs polyamides.

Par exemple, on peut faire réagir du polyétherdiol, un lactame (ou un alpha-oméga amino acide) et un diacide limiteur de chaîne en présence d'un peu d'eau. On obtient un polymère ayant essentiellement des blocs polyéthers, des blocs polyamides de longueur très variable, mais aussi les différents réactifs ayant réagi de façon aléatoire qui sont répartis de façon statistique le long de la chaîne polymère.

Ces polymères à blocs polyamides et blocs polyéthers qu'ils proviennent de la copolycondensation de séquences polyamides et polyéthers préparées auparavant ou d'une réaction en une étape présentent, par exemple, des duretés shore D pouvant être comprises entre 20 et 75 et avantageusement entre 30 et 70 et une viscosité intrinsèque entre 0,8 et 2,5 mesurée dans le métacrésol à 250° C pour une concentration initiale de 0,8 g/100 ml.

Ces polymères à blocs polyamides et polyéthers sont décrits dans les brevets US 4 331 786, US 4 115 475, US 4 <195 015, US 4 839 441, US 4 864 014, US 4 230 838 et US 4 332 920.

Les blocs polyamide sont constitués essentiellement de PA-6 ou de PA-6,6 et comme les polyamides (i) ils peuvent comprendre d'autres polyamides en mélange ou d'autres motifs de polyamide dans leur chaîne. Les blocs polyéthers sont constitués des motifs $\text{—O—(CH}_2\text{)}_4\text{—}$, que ces blocs dans le polymère (ii) proviennent de la réaction de polyéther diamine sur des blocs polyamides à extrémités acides ou de la réaction de polyéthers diols sur des blocs polyamides à extrémités acides, on les appelle par simplification "blocs PTMG" (polytétraméthylène glycol ou polyoxytétraméthylène glycol).

Le polymère à blocs polyamides et blocs polyéthers est tel que le polyamide est le constituant majoritaire en poids, c'est-à-dire que la quantité de polyamide qui est sous forme de blocs et celle qui est éventuellement répartie de façon statistique dans la chaîne représente plus de 50 % en poids du polymère à blocs polyamide et blocs polyéther. Avantageusement, la quantité de polyamide

et la quantité de polyéther sont dans le rapport (polyamide/polyéther) 50/50 à 95/5 et de préférence 60/40 à 75/25.

Le polymère (ii) peut aussi être un mélange de deux ou plusieurs polymères blocs polyamides et blocs polyéther.

5 Avantageusement, on choisit pour les blocs polyamides de (ii) le même polyamide que le polyamide (i) constituant le film.

Le film de l'invention peut être préparé par mélange du polyamide et du polymère à blocs polyamides et blocs polyéthers à l'état fondu suivi d'une extrusion soufflage ou d'une extrusion en filière plate et cylindre.

10 La quantité de polymère à blocs polyamide et polyéther est fonction de la résistance à l'impact qu'on recherche. La résistance à l'impact augmente avec la quantité. Cette quantité peut être jusqu'à 40 parties pour 100 parties de polyamide et avantageusement 5 et 30 parties pour 100 parties de polyamide.

15 La résistance au choc d'un film de polyamide d'épaisseur comprise entre 15 et 300 μm peut être multipliée par 1,1 et plus généralement par un facteur compris entre 1,2 et 2.

20 La demanderesse a découvert que les compositions pour fabriquer les films de l'invention peuvent être obtenus dans l'extrudeuse qui alimente le dispositif de fabrication du film. Il suffit d'alimenter l'extrudeuse avec le polyamide (i) et le polymère à blocs (ii) sans qu'il soit nécessaire de les malaxer auparavant ou de préparer un mélange maître de (ii) dans (i) puis de l'incorporer dans (i).

25 La demanderesse a découvert que le mélange majoritaire de polyamide et minoritaire de polymère à blocs polyamide et blocs polyéthers se présentait sous forme d'une matrice de polyamide et de nodules d'au plus 0,3 μm et avantageusement < à 0,2 de polymère à blocs polyamides et blocs polyéthers. Les nodules se dispersent très facilement, il n'est pas nécessaire d'utiliser des vis particulières, bi-vis ou des profils particuliers.

S'agissant des mélanges de PA-6 et de copolymère à blocs dérivant du caprolactame et blocs polyéthers, les nodules sont d'environ 0,1 μm .

30 On préfère les polymères à blocs dérivant du caprolactame et blocs polytétraméthylène glycol.

35 La demanderesse a aussi découvert que la transparence du film de polyamide n'était pas affectée par l'addition de polymère à blocs polyamide et blocs polyéther jusqu'à des taux de 30 parties pour 100 parties de polyamide, elle est même légèrement améliorée.

Exemple 1

On a mesuré selon ISO 7765-1 (Méthode B) (hauteur d'impact du poinçon 152,4 cm) la résistance au choc d'un film de PA-6 contenant différentes proportions d'un polymère à blocs polyamide 6 de masse M_n 1 300 et blocs polyoxytetraméthylène glycol de masse M_n = 650. On appelle ce polymère à blocs PEBA

5

X 1 dans la suite des exemples, sa dureté shore D est 55.

Le PA-6 est de Mi 2 à 3 (235° C - 2,16 kg - \varnothing = 2 mm). On observe des nodules de 0,1 μ m dans une matrice PA-6.

10

Les essais sont faits sur un film de 55 μ m conditionné 12 heures à 23° C dans une atmosphère à 50 % d'humidité relative.

Tableau 1 : Valeurs pour 50 % de casse

15

PA-6 parties	PEBA 1 parties	Poids (*) (grammes)	Transmittance à 700 (nm)
100	0	600 à 700	81 %
95	5	800 à 900	81 %
90	10	800 à 900	83 %
85	15	900 à 1 000	83 %

(*) non compris le poids du poinçon : 345 g.

Exemple 2

On mesure les propriétés mécaniques des films de l'exemple 1. Les résultats sont dans le tableau 2.

20

On constate que les propriétés mécaniques ne sont pas altérées par l'addition de PEBA 1, alors qu'on aurait pu s'attendre à ce que le film soit trop extensible et trop élastique.

25

30

Tableau 2

FILMS PA6/PEBAX 1				
	PA 6 seul	PA 6 + 5% PEBAX 1	PA 6 + 10% PEBAX 1	PA 6 + 15% PEBAX 1
	unités			
Résistance à la déchirure (ENTAILÉ) <i>sens parallèle</i>	64	74	220	98
	67	85	98	100
<i>sens perpendiculaire</i>				
Essai de traction				
<i>sens parallèle</i>				
déformation au seuil	19	21	20	21
contrainte au seuil	31	26	29	28
déformation rupture	288	317	304	290
contrainte rupture	71	77	74	69
<i>sens perpendiculaire</i>				
déformation au seuil	12	11	13	14
contrainte au seuil	33	36	36	32
déformation rupture	300	295	314	305
contrainte rupture	67	58	63	54

Revendications

5

1. Films à base de :

(i) polyamide constitué essentiellement de polyamide-6 ou de polyamide-6,6 et (ii) d'un polymère à blocs polyamides et blocs polyéther, les blocs polyamides étant constitués essentiellement de polyamide-6 ou de polyamide-6,6, les blocs polyéther étant constitués essentiellement de polytétraméthylène glycol, le rapport polyamide/polyéther en poids de (ii) étant supérieur ou égal à 50/50.

10

2. Films selon la revendication 1 dans lesquels la résistance à l'impact selon ISO 7765-1 (Méthode B) est supérieure à celle du film de seul polyamide (i).

15

3. Films selon l'une des revendications 1 ou 2 dans lesquels le rapport polyamide / polyéther en poids de (ii) est compris entre 50/50 et 95/5 et de préférence 60/40 à 75/25.

20

4. Films selon l'une des revendications 1 à 3 dans lesquels la transparence est au moins égale à celle du film de seul polyamide (i).

25

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No
PCT/FR 95/01586

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08J5/18 C08L77/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08J C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Week 8817 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 88-116667 (17) & JP,A,63 063 748 (TOYO PLASTIC SEIKO) , 22 March 1988 see abstract ---	1,3
X	CH,A,655 941 (INVENTA AG) 30 May 1986 see abstract; claims; table ---	1
A	US,A,4 970 274 (CHACKO VARKKI P ET AL) 13 November 1990 see column 4, line 32 - line 50; claims; examples; table VI see column 6, line 25 - line 30 --- -/--	1-4

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 March 1996

Date of mailing of the international search report

11-04-1996

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Pamies 011e, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat'l Application No
PCT/FR 95/01586

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR,A,2 592 388 (ATOCHEM) 3 July 1987 see page 1, last paragraph - page 2, line 3; claims 1-3; tables see page 3, line 14 - line 23 see page 4, line 1 - line 3 see page 6, last paragraph see page 5, line 15 - line 30 ---	1-4
A	EP,A,0 301 234 (GEN ELECTRIC) 1 February 1989 see page 11, line 27 - line 30; claims; table I see page 10, line 51 - line 54 ---	1-4
A	EP,A,0 060 579 (AKZO NV) 22 September 1982 see claims; examples ---	1-4
A	DATABASE WPI Week 9251 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 92-419578 (51) & JP,A,04 314 741 (TORAY IND INC) , 5 November 1992 cited in the application see abstract ---	1-4
A	DATABASE WPI Week 7919 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 79-36147B (19) & JP,A,54 041 955 (TORAY INDS INC) , 3 April 1979 see abstract ---	1-4
P,A	US,A,5 416 171 (CHUNG ET AL) 16 May 1995 see abstract; claims -----	1-4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/FR 95/01586

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CH-A-655941	30-05-86	NONE	
US-A-4970274	13-11-90	US-A- 5153275	06-10-92
		US-A- 5168108	01-12-92
FR-A-2592388	03-07-87	CA-A- 1283232	16-04-91
		DK-B- 169441	31-10-94
		EP-A, B 0233428	26-08-87
		JP-C- 1676364	26-06-92
		JP-B- 3036860	03-06-91
		JP-A- 62169852	27-07-87
EP-A-0301234	01-02-89	US-A- 4749754	07-06-88
		DE-D- 3888592	28-04-94
		DE-T- 3888592	13-10-94
		JP-A- 1087655	31-03-89
EP-A-0060579	22-09-82	NONE	
US-A-5416171	16-05-95	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No
PCT/FR 95/01586

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C08J5/18 C08L77/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 C08J C08L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DATABASE WPI Week 8817 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 88-116667 (17) & JP,A,63 063 748 (TOYO PLASTIC SEIKO) , 22 Mars 1988 voir abrégé	1,3
X	---	
	CH,A,655 941 (INVENTA AG) 30 Mai 1986 voir abrégé; revendications; tableau	1
A	---	
	US,A,4 970 274 (CHACKO VARKKI P ET AL) 13 Novembre 1990 voir colonne 4, ligne 32 - ligne 50; revendications; exemples; tableau VI voir colonne 6, ligne 25 - ligne 30	1-4

	-/--	

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

& document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

25 Mars 1996

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

11-04-1996

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentiaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Pamies Olle, S

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem: Internationale No
PCT/FR 95/01586

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR,A,2 592 388 (ATOCHEM) 3 Juillet 1987 voir page 1, dernier alinéa - page 2, ligne 3; revendications 1-3; tableaux voir page 3, ligne 14 - ligne 23 voir page 4, ligne 1 - ligne 3 voir page 6, dernier alinéa voir page 5, ligne 15 - ligne 30 ---	1-4
A	EP,A,0 301 234 (GEN ELECTRIC) 1 Février 1989 voir page 11, ligne 27 - ligne 30; revendications; tableau I voir page 10, ligne 51 - ligne 54 ---	1-4
A	EP,A,0 060 579 (AKZO NV) 22 Septembre 1982 voir revendications; exemples ---	1-4
A	DATABASE WPI Week 9251 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 92-419578 (51) & JP,A,04 314 741 (TORAY IND INC) , 5 Novembre 1992 cité dans la demande voir abrégé ---	1-4
A	DATABASE WPI Week 7919 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 79-36147B (19) & JP,A,54 041 955 (TORAY INDS INC) , 3 Avril 1979 voir abrégé ---	1-4
P,A	US,A,5 416 171 (CHUNG ET AL) 16 Mai 1995 voir abrégé; revendications -----	1-4

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dema Internationale No
PCT/FR 95/01586

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
CH-A-655941	30-05-86	AUCUN	
US-A-4970274	13-11-90	US-A- 5153275 US-A- 5168108	06-10-92 01-12-92
FR-A-2592388	03-07-87	CA-A- 1283232 DK-B- 169441 EP-A, B 0233428 JP-C- 1676364 JP-B- 3036860 JP-A- 62169852	16-04-91 31-10-94 26-08-87 26-06-92 03-06-91 27-07-87
EP-A-0301234	01-02-89	US-A- 4749754 DE-D- 3888592 DE-T- 3888592 JP-A- 1087655	07-06-88 28-04-94 13-10-94 31-03-89
EP-A-0060579	22-09-82	AUCUN	
US-A-5416171	16-05-95	AUCUN	