



NUMERO DE PUBLICATION : 1004725A3

NUMERO DE DEPOT : 9100350

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

Classif. Internat.: C08G

Date de délivrance : 19 Janvier 1993

Le Ministre des Affaires Economiques,

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 16 Avril 1991 à 11h00
à l' Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : SOLVAY (Société Anonyme)
rue du Prince Albert 33, B-1050 BRUXELLES(BELGIQUE)

représenté(e)s par : MEYERS Liliane, SOLVAY - Département Prop. Indus., Rue de Ransbeek, 310 - 1120 BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE POUR LA PREPARATION DE POLYINDOLES, COMPOSITIONS ET DISPOSITIFS ELECTROCONDUCTEURS LES CONTENANT ET UTILISATIONS DES POLYINDOLES.

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) demandeur(s).

Bruxelles, le 19 Janvier 1993
PAR DELEGATION SPECIALE :


WUYTS L
Directeur

Procédé pour la préparation de polyindoles, compositions
et dispositifs électroconducteurs les contenant
et utilisations des polyindoles

La présente invention concerne un procédé pour la préparation de polymères à base de polyindoles par polymérisation chimique de l'indole. L'invention concerne également des compositions et des dispositifs électroconducteurs contenant les
5 polyindoles ainsi obtenus, ainsi que les utilisations de ces polyindoles.

On a proposé dans le brevet BE 646441 un procédé de préparation de polymères aromatiques par polymérisation chimique en présence de catalyseurs Friedel-Crafts, tels que le chlorure
10 ferrique, à une température comprise entre 100 et 800°C. Les polymères obtenus par ce procédé ont des conductivités relativement faibles comprises entre 10^{-10} et $10^{-0,5}$ Siemens par cm. L'obtention de polymères ayant des propriétés de conductivité électrique élevée reste un problème à ce jour.

On a maintenant trouvé un procédé pour la préparation de polyindoles par polymérisation chimique de l'indole permettant d'obtenir avec un taux de conversion élevé, des polymères conducteurs homogènes, ayant des propriétés de conductivité
20 électrique élevée et de stabilité thermique satisfaisante. Les polyindoles ainsi obtenus ont de plus des propriétés de cyclabilité particulières. Par ailleurs leur mise en oeuvre est aisée.

A cet effet, la présente invention concerne un procédé pour la préparation de polymères à base de polyindoles par polymérisation chimique de l'indole dans un milieu réactionnel comprenant
30 au moins un oxydant et un solvant de l'indole.

Dans le milieu réactionnel, on met en oeuvre comme solvant de l'indole un ou plusieurs solvants organiques. Habituellement, on met en oeuvre comme solvant organique un halogénure d'alkyle, un alcool, un éther, un composé aromatique tel que le benzène, un
35 nitrile ou un mélange de ces composés. De préférence, on met en

oeuvre l'acétonitrile, un halogénure d'alkyle comprenant de 1 à 10 atomes de carbone, tel que notamment un halogénure d'alkyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 8 atomes de carbone, l'halogénure étant un chlorure, un bromure ou un fluorure, ou un
5 mélange de deux ou plusieurs de ces composés. De manière particulièrement préférée, on met en oeuvre l'acétonitrile ou un chlorure d'alkyle linéaire contenant de 1 à 4 atomes de carbone. De manière tout particulièrement préférée, on met en oeuvre l'acétonitrile, le chloroforme ou le chlorure de méthylène. De
10 bons résultats ont été obtenus avec le chloroforme et avec l'acétonitrile.

La quantité de solvant mis en oeuvre dans le procédé selon l'invention est supérieure à 2 ml par g d'indole. La quantité de solvant mis en oeuvre est inférieure à 500 ml par g d'indole. La
15 quantité de solvant, est généralement de 3 à 400 ml par g d'indole, habituellement de 5 à 200 ml par g d'indole et de préférence de 10 à 100 ml par g d'indole.

Dans le milieu réactionnel, on met en oeuvre comme oxydant un sel ferrique organique ou inorganique, un sel de cuivre organique ou inorganique, l'eau oxygénée, un oxyde ou un sel oxydant
20 d'un métal des groupes VB, VIB, VIIB ou VIII du tableau périodique des éléments ou un mélange de ceux-ci. Habituellement, on met en oeuvre un sel ferrique inorganique tel qu'un chlorure, un sulfate ou un nitrate, un sel de cuivre inorganique tel qu'un
25 chlorure, un sulfate ou un nitrate, ou un mélange de ceux-ci. De préférence, on met en oeuvre un chlorure ferrique ou un chlorure cuivrique. De bons résultats ont été obtenus avec le chlorure ferrique anhydre et le chlorure cuivrique anhydre. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec le chlorure ferrique anhydre.

30 Le rapport molaire entre l'oxydant et l'indole mis en oeuvre dans le procédé selon l'invention est généralement de 1 à 15. Habituellement, ce rapport est de 1,5 à 10 et de préférence de 2 à 6.

Il est possible de réaliser le procédé selon l'invention en
35 absence d'eau. Cependant on réalise, avantageusement du point de vue conductivité du polymère obtenu, le procédé dans un milieu

réactionnel contenant de l'eau. La quantité d'eau introduite dans le milieu réactionnel est généralement supérieure à 0,01 ml par g d'indole. La quantité d'eau introduite dans le milieu réactionnel est généralement inférieure à 20 ml par g d'indole. Habituellement, elle est comprise entre 0,05 et 10 ml par g d'indole. De préférence elle est comprise entre 0,1 et 5 ml par g d'indole.

Généralement, on réalise le procédé dans un milieu réactionnel dont le pH est acide. Habituellement, on réalise le procédé dans un milieu réactionnel dont le pH est inférieur à 3. De préférence, on réalise le procédé dans un milieu réactionnel dont le pH est inférieur ou égal à 2.

Il est possible de réaliser le procédé selon l'invention en absence d'acide. Cependant l'addition d'acide au milieu réactionnel favorise le procédé selon l'invention, en particulier lorsque l'oxydant mis en oeuvre n'a pas un caractère acide. Généralement, on met en oeuvre un oxydant acide ou un oxydant auquel on ajoute un acide ; ainsi, lorsque l'oxydant est acide comme le chlorure ferrique, il n'est pas nécessaire d'ajouter un acide. Habituellement comme acide, on met en oeuvre HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, HClO₄ ou HNO₃. De préférence, on met en oeuvre HCl ou H₂SO₄. De bons résultats ont été obtenus avec l'acide chlorhydrique.

La quantité d'acide introduit dans le milieu réactionnel en vue d'obtenir le pH souhaité dépend de la nature et de la quantité d'oxydant utilisé et également de la nature de l'acide mis en oeuvre.

Le procédé est réalisé habituellement sous atmosphère d'air, d'argon ou d'azote et, de préférence, sous atmosphère d'azote.

La température à laquelle est réalisé le procédé selon l'invention, est un paramètre important pour le procédé selon l'invention. La température à laquelle est réalisé le procédé selon l'invention est généralement comprise entre - 20 et 90°C, habituellement entre 0 et 60°C et de préférence entre 5 et 40°C lorsqu'on opère à pression atmosphérique. De bons résultats ont été obtenus entre 10 et 25°C.

La pression à laquelle est réalisé le procédé est généralement comprise entre 0,1 et $10 \cdot 10^5$ Pa et de préférence elle est égale à la pression atmosphérique.

Le procédé selon l'invention peut avantageusement être
5 réalisé en suivant les étapes suivantes :

- lors d'une première étape, on introduit dans le réacteur sous atmosphère d'azote une fraction de la quantité nécessaire de solvant et d'oxydant ;
- lors d'une deuxième étape, on ajoute, sous agitation, l'indole
10 dissous dans la quantité complémentaire de solvant, pour obtenir le polymère ;
- lors d'une troisième étape le polymère obtenu est séparé, lavé, puis séché.

Lors de ce procédé, il est avantageux d'introduire l'indole
15 dissous dans le solvant de façon continue et régulière.

Le procédé selon l'invention peut également être réalisé en suivant les étapes suivantes :

- lors d'une première étape, on introduit dans le réacteur, sous agitation, l'indole dissous dans la quantité nécessaire de
20 solvant ;
- lors d'une deuxième étape, on ajoute sous atmosphère d'azote la quantité complémentaire de solvant et l'oxydant, pour obtenir le polymère ;
- lors d'une troisième étape le polymère obtenu est séparé, lavé,
25 puis séché.

L'eau et/ou l'acide sont introduits éventuellement avant ou pendant l'introduction de l'indole dans le réacteur.

Lors de la troisième étape le polymère est séparé par filtration, lavé avec de l'eau ou de l'acétonitrile, de préférence avec de l'eau, puis séché.
30

Le procédé selon l'invention peut être réalisé dans tout appareillage ou tout réacteur permettant de réunir les conditions opératoires décrites ci-avant.

Les polyindoles obtenus peuvent être dédopés de manière
35 connue par l'homme du métier. Ces polymères dédopés peuvent être

aisément mis en solution, tel que notamment dans le tétrahydrofurane, et déposés en couches très minces de l'ordre du μm ou sous forme de films de 0,2 à quelques dizaines de microns sur divers supports tels que verres, polymères, métaux, textiles, 5 matières plastiques, verres métallisés. Les films conducteurs obtenus sont adhérents, homogènes et très conducteurs.

Les polyindoles obtenus peuvent également être aisément dispersés dans des résines polymériques diverses et mis en oeuvre facilement. En effet les polyindoles et leurs mélanges avec des 10 polymères thermoplastiques tels que le chlorure de polyvinyle ou le polyéthylène notamment, peuvent être malaxés et estampés à chaud pour obtenir des plaques ou objets composites. Ces plaques ou objets composites présentent une bonne résistance mécanique, sont homogènes, lisses et rigides. Ces plaques ou objets compo- 15 sites peuvent notamment être utilisés lors de la fabrication de blindage électromagnétique.

Les plaques ou objets composites peuvent être chargés par des charges diverses telles que des fibres de verre, du noir de carbone, du carbonate de calcium ou des particules métalliques. 20

L'invention concerne donc également des compositions comprenant un ou plusieurs polyindoles et un ou plusieurs polymères thermoplastiques, ainsi que les dispositifs électro- conducteurs comprenant ces compositions. Les polymères thermoplastiques ayant donné de bons résultats sont le chlorure de 25 polyvinyle et le polyéthylène. Ces compositions sont obtenues par mélange du ou des polyindoles avec un ou plusieurs polymères thermoplastiques.

Les polyindoles et les compositions comprenant des polyindoles selon l'invention peuvent être utilisés pour leurs 30 propriétés de conductivité électrique, d'absorption électromagnétique et de conductivité thermique et, plus particulièrement, pour la réalisation de dispositifs électroconducteurs.

Les polyindoles selon l'invention présentent un ensemble de propriétés tout à fait remarquables qui sont principalement : 35 - une réversibilité et une stabilité exceptionnelle du cycle d'oxydo-réduction entre les formes oxydées et réduites,

- une cyclabilité remarquable,
 - des absorptions importantes dans le domaine des rayonnements électromagnétiques,
 - une variation importante des caractéristiques spectrales
- 5 obtenue avec une variation de potentiel faible, ce qui rend intéressante et économique leur utilisation en tant que matériau électrochromique.

Ces propriétés remarquables des polymères les rendent particulièrement utilisables pour la réalisation de dispositifs électroconducteurs dont le principe est basé sur ces propriétés

10 et qui constituent également un objet de la présente invention.

A titre d'exemples non limitatifs de dispositifs électroconducteurs contenant des polyindoles selon l'invention, on peut citer :

- 15 - les électrodes,
 - les blindages électromagnétiques,
 - les dispositifs électrochromiques basés sur la modification du spectre optique desdits polymères selon leur état électrochimique, qui se manifeste lors des cycles d'oxydation et de
- 20 réduction des films de polymères déposés sur les anodes (respectivement sur les cathodes) de ces dispositifs lors de la charge et de la décharge ; à titre d'exemples de pareils dispositifs électrochromiques, on peut citer les écrans d'affichage, les dispositifs optoélectroniques, les mémoires et commutateurs
- 25 optiques.

L'invention est illustrée par les exemples suivants.

Exemple 1

Comme réacteur, on utilise un ballon de 500 ml à 4 cols, le premier col est muni d'un robinet à 3 voies, le second d'un

30 thermomètre, le troisième d'un réservoir à robinet de 250 ml surmonté d'un robinet à 3 voies et le quatrième d'un septum permettant de planter une aiguille reliée à une seringue doseuse de 50 ml.

Ce ballon équipé d'un agitateur est placé dans un bain

35 thermostatique et est purgé par un cycle de 3 mises sous vide et 3 rinçages à l'azote pur et sec.

Dans ce ballon maintenu à 15°C sous azote, on introduit 180 ml de chloroforme préalablement dégazé à l'azote, puis sous agitation on ajoute 25 g de chlorure ferrique anhydre. Ensuite on remplit la seringue doseuse avec 5 ml d'eau déminéralisée et
5 dégazée puis le réservoir à robinet avec 20 ml de chloroforme et 3,6 g d'indole dégazé.

On introduit en parallèle et en 10 minutes dans le ballon l'eau à l'aide de la seringue, le chloroforme et l'indole à l'aide du réservoir à robinet. Le rapport molaire entre le
10 chlorure ferrique et l'indole est de 5.

Le ballon est encore maintenu à 15°C pendant 5 heures sous agitation, le pH du milieu réactionnel est de 1.

Puis on introduit dans le ballon, maintenu à 15°C, 50 ml d'eau en 45 minutes.

15 Le produit, qui se présente à ce stade sous la forme d'une suspension, est filtré sous air à 20°C.

Le produit obtenu est lavé 4 fois avec 100 ml d'eau à 20°C, puis séché sous vide à 20°C sous 2670 Pa durant une nuit.

On obtient 3,75 g d'une poudre brune.

20 Cette poudre est pressée à 20°C durant quelques minutes sous une pression de $19,6 \cdot 10^7$ Pa. La plaquette obtenue a une conductivité de $1,5 \cdot 10^{-1}$ Siemens par cm.

Le taux de conversion calculé comme étant la rapport entre le polymère non dopé obtenu et le monomère mis en oeuvre est
25 d'environ 90 %.

Exemple 2

Le produit obtenu après filtration à l'exemple 1, est lavé 2 fois avec 100 ml d'eau à 20°C, puis traité par 250 ml de NaOH pendant 30 minutes.

30 Ensuite le produit est lavé 3 fois avec 200 ml d'eau.

Le produit lavé est filtré sous air à 20°C, puis séché sous vide à 20°C et sous 2670 Pa durant une nuit.

On obtient une poudre de polyindole dédopé.

4 g de cette poudre sont mis en solution dans 100 ml de
35 tétrahydrofurane. La solution est agitée durant 1 heure à température ambiante.

La solution est ensuite centrifugée à 10.000 tours par minute pendant 10 minutes.

Une plaque de verre conducteur [verre ITO (oxyde étain indium) ou verre recouvert d'un dépôt de 1000 Å d'or de 14 sur 8 cm] est ensuite recouverte par la solution obtenue. La plaque ainsi recouverte est centrifugée à la tournette (250 tours par minute pendant 1 minute).

La plaque est ensuite séchée à 20°C durant 10 minutes sous environ 1335 Pa.

On obtient une couche de polyindole très régulière et homogène de l'ordre de 0,5 µm.

1 cm² de la plaque ainsi obtenue, plaque recouverte d'or et de polyindole, est utilisée comme électrode. La contre-électrode est un fil de platine et l'électrode de référence est une électrode à calomel saturée en KCl (ESC).

L'électrolyte est une solution de LiClO₄ (0,3 M) dans l'eau. On met en oeuvre environ 25 ml d'électrolyte.

Le polyindole est soumis à un cyclage redox entre - 0,28 et + 0,87 V versus ESC, les propriétés électrochimiques du polyindole ont été mesurées à partir du voltammogramme cyclique enregistré au moyen d'un potentiostat PAR modèle 173 et à partir des pics d'intensité enregistrés.

La figure 1 représente les cyclovoltampérogrammes initiaux du système électrochimique. La mise en route a nécessité une activation préalable de plusieurs cycles. La vitesse de balayage est de 20 mV/s.

La figure 2 représente les voltampérogrammes obtenus après 120.000 cyclages. La vitesse de balayage est de 20 mV/s. Les caractéristiques principales de ces cycles sont conservées : potentiel de transformation voisin de 400 mV, pics anodiques et cathodiques rapprochés (195 mV environ).

La figure 3 représente le voltampérogramme enregistré à 20 mV/s au bout de 250.000 cycles. La vitesse de cyclage entre 120.000 et 250.000 cycles a été portée à 500 mV/s.

L'unité de l'abscisse est le volt (V en volt versus ESC), l'unité de l'ordonnée est le microampère (I en µA).

Exemple 3

Dans un réacteur identique à celui décrit à l'exemple 1, on introduit sous atmosphère d'azote à température ambiante 180 ml d'acétonitrile et 10,3 g de CuCl_2 anhydre (0,076 mole).

5 Ensuite on remplit la seringue doseuse avec 2 ml d'eau déminéralisée et dégazée puis le réservoir à robinet avec 20 ml d'acétonitrile et 3,6 g d'indole dégazé (0,03 mole).

On introduit en parallèle et en 10 minutes dans le ballon l'eau à l'aide de la seringue, l'acétonitrile et l'indole à
10 l'aide du réservoir à robinet. Le rapport molaire entre CuCl_2 et l'indole est de 2,5.

Le ballon est encore maintenu à 20°C pendant 5 heures sous agitation, le pH du milieu réactionnel est de 2.

Le produit est ensuite filtré sous air à 20°C.

15 Le produit obtenu est lavé 4 fois avec 100 ml d'eau à 20°C, puis séché sous vide à 20°C sous 2670 Pa durant une nuit. On obtient 2,4 g d'une poudre brune.

Cette poudre est pressée à 20°C durant quelques minutes sous une pression de $19,6 \cdot 10^7$ Pa. La plaquette obtenue a une conducti-
20 vité de $2 \cdot 10^{-2}$ Siemens par cm.

Le taux de conversion calculé comme étant le rapport entre le polymère non dopé obtenu et le monomère mis en oeuvre est d'environ 60 %.

Exemple 4

25 Du polyéthylène [PE vendu sous la dénomination ELTEX B 5920 de masse volumique $0,950 \text{ g/cm}^3$ à 20°C et de HLMI (High Load Merck Index) de 10 g/10 minutes] est mélangé avec du polyindole tel qu'obtenu à l'exemple 1 selon les proportions pondérales résumées dans le tableau 1.

30 Chaque mélange est malaxé 3 minutes à 150°C puis introduit dans une presse où il subit un estampage à 150°C durant 1 minute sous une pression de $9,8 \cdot 10^7$ Pa.

Les résultats de conductivité des plaques obtenues sont rassemblés dans le tableau 1.

35 Les plaques sont conductrices, homogènes, lisses et rigides.

Tableau 1

Rapport pondéral		plaque
polyindole	polyéthylène	conductivité S/cm
70	30	$0,6 \cdot 10^{-2}$
50	50	$1 \cdot 10^{-3}$
30	70	$2 \cdot 10^{-4}$
10	90	$1 \cdot 10^{-4}$

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

- 1 - Procédé pour la préparation de polymères à base de polyindoles à partir d'indole caractérisé en ce que l'indole est polymérisé par voie chimique dans un milieu réactionnel
5 comprenant au moins un oxydant et un solvant.
- 2 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le milieu réactionnel a un pH acide.
- 3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que l'oxydant est choisi parmi les oxydants acides ou que le
10 milieu réactionnel comprend un acide.
- 4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le milieu réactionnel comprend en outre de l'eau.
- 5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'on met en oeuvre comme solvant le
15 chloroforme ou l'acétonitrile.
- 6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'on met en oeuvre comme oxydant le chlorure ferrique anhydre ou le chlorure cuivrique anhydre.
- 7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la température est comprise entre 10
20 et 25°C.
- 8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
- 25 - lors d'une première étape, on introduit dans le réacteur sous atmosphère d'azote une fraction de la quantité nécessaire de solvant et d'oxydant ;
- lors d'une deuxième étape, on ajoute, sous agitation, l'indole dissous dans la quantité complémentaire de solvant, pour
30 obtenir le polymère ;
- lors d'une troisième étape, le polymère obtenu est séparé, lavé, puis séché.

- 12 -

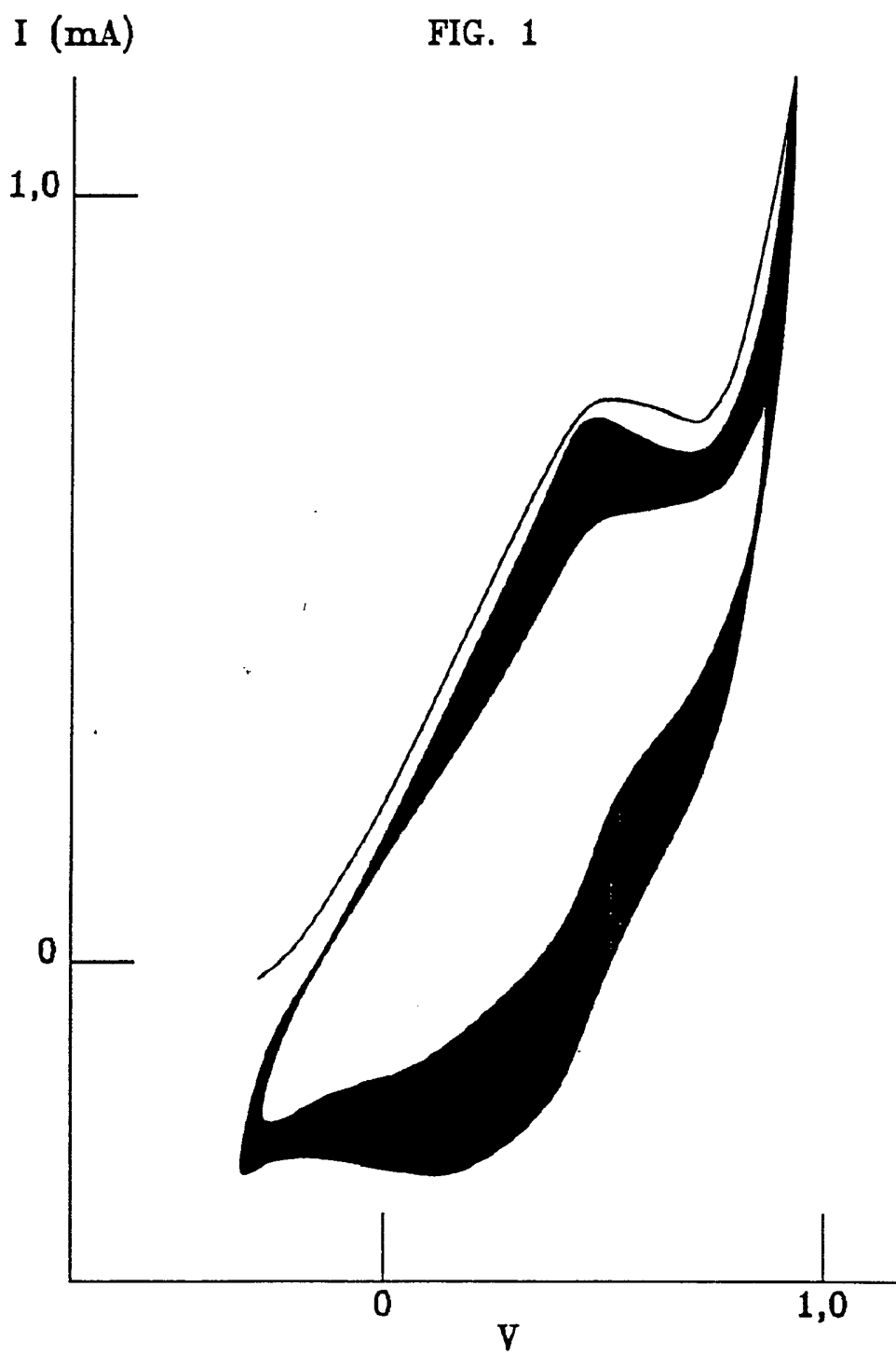
9 - Composition comprenant un ou plusieurs polyindoles et un ou plusieurs polymères thermoplastiques.

5 10 - Procédé pour la préparation d'une composition selon la revendication 9 caractérisé en ce que le polymère obtenu selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 est mélangé avec un polymère thermoplastique, tel que le chlorure de polyvinyle ou le polyéthylène, et que le mélange ainsi obtenu est malaxé puis estampé à chaud.

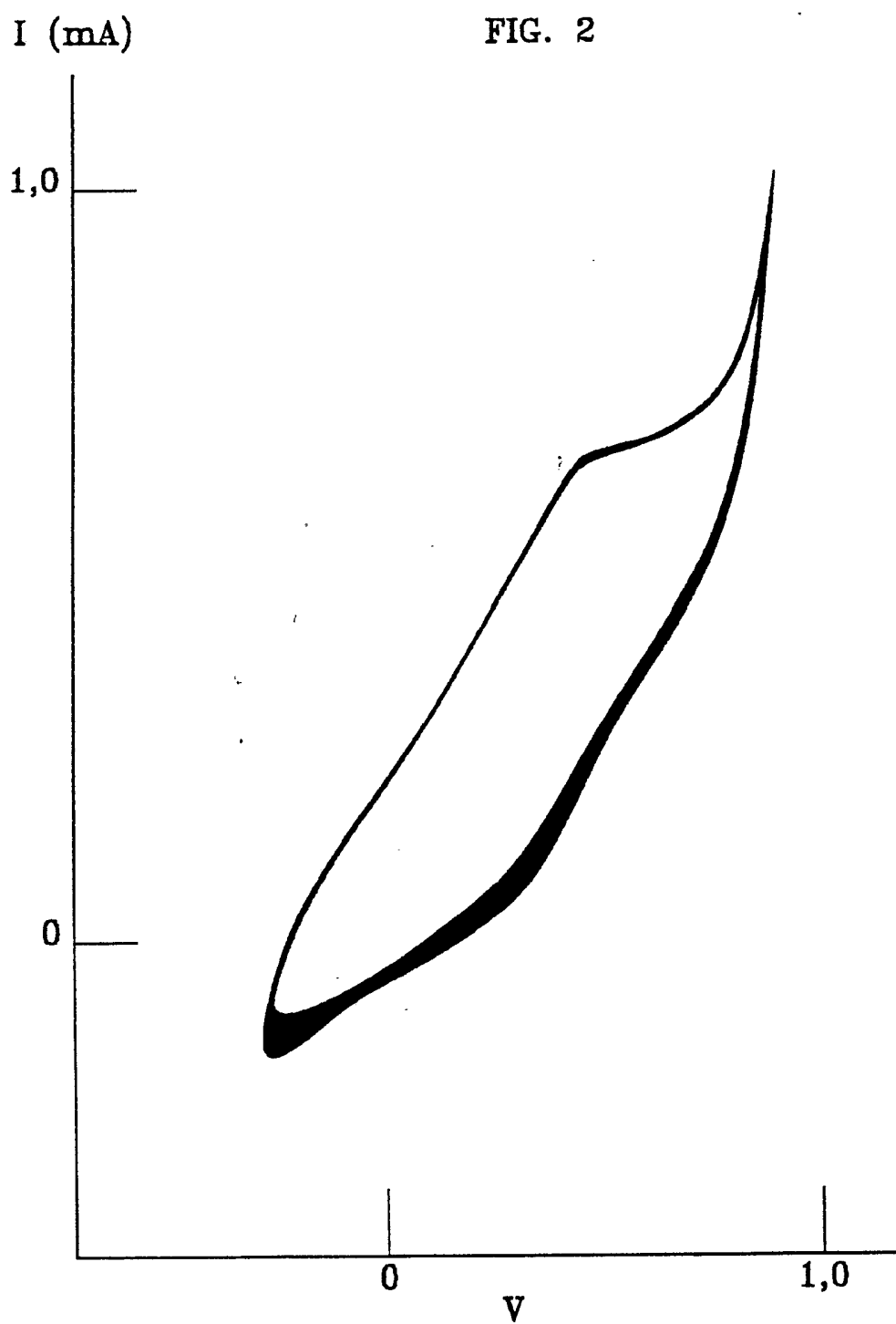
10 11 - Dispositifs électroconducteurs comprenant un polymère obtenu selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 ou une composition selon la revendication 9.

12 - Utilisation des polymères obtenus selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 pour former un film conducteur.

- 13 -

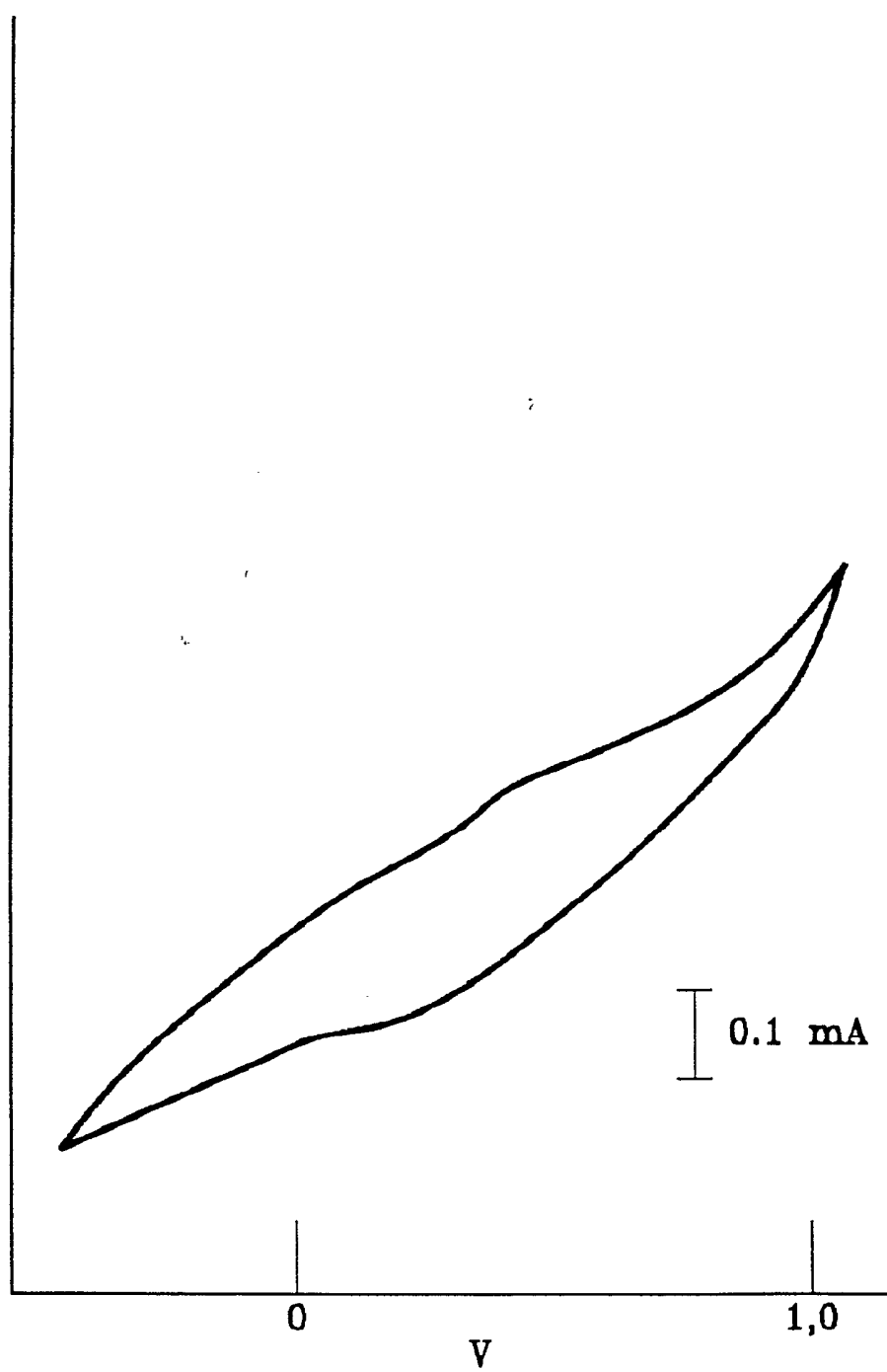


- 14 -



I (mA)

FIG. 3





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

BE 9100350
BO 2849

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.5)
X	WO-A-9 001 919 (THE GILLETTE CO.) * Revendications 1-2 * ---	1	C 08 G 61/12
A	EP-A-0 350 083 (SOLVAY) ---		
A	EP-A-0 336 468 (SOLVAY) ---		
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 101, no. 14, 1 octobre 1984, page 3, résumé no. 111446y, Columbus, Ohio, US; R.J. WALTMAN et al.: "Substituent effects in the electropolymerization of aromatic heterocyclic compounds", & J. PHYS. CHEM. 1984, 88(19), 4343-6 ---		
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 114, no. 6, 11 février 1991, page 2, résumé no. 43606s, Columbus, Ohio, US; C.H. HAMANN et al.: "Electropolymerization of indole and indole dervatives", & DECHEMA MONOGR. 1990, 121(WERKST. ELEKTROCHEM.), 297-309 -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C 08 G
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
20-12-1991		STIENON P.M.E.	
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.**

BE 9100350
B0 2849

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 07/01/92
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO-A- 9001919	08-03-90	AU-A- 4070589	23-03-90
EP-A- 0350083	10-01-90	FR-A- 2632649 JP-A- 2034628	15-12-89 05-02-90
EP-A- 0336468	11-10-89	FR-A- 2628746 JP-A- 1304117	22-09-89 07-12-89