

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 20.01.97.

30 Priorité :

43 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 24.07.98 Bulletin 98/30.

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

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

71 Demandeur(s) : ELF ATOCHEM SA SOCIETE
ANONYME — FR.

72 Inventeur(s) : WERTH MICHAEL.

73 Titulaire(s) : .

74 Mandataire :

54 MATERIAU BARRIERE RESISTANT A L'HUMIDITE ET A LA TRANSFORMATION PAR ETIRAGE ET/OU
THERMOFORMAGE A BASE DE COPOLYAMIDE PA-6,1/6,T/6,6.

57 La présente invention concerne des matériaux barrière
aux gaz et aux liquides, résistants à l'eau et susceptibles
d'être mis en forme de films ou de couches minces mono-
ou multimatière transformables par étirage et/ou thermoformage.
Ces matériaux barrière sont à base de copolyamide
essentiellement constitué de motifs dérivés d'hexaméthylène
diamine, d'acides iso- et téréphtaliques et éventuellement
d'acide adipique.

Ils peuvent être utilisés pour la fabrication de la réalisation
de matériaux composites comprenant une ou plusieurs
couches minces, feuilles et/ou films, tubes, corps creux
destinés notamment à l'emballage de produits chimiques,
de produits alimentaires, de produits pharmaceutiques
et/ou cosmétiques. §.

FR 2 758 564 - A1



DESCRIPTION

La présente invention concerne le domaine des matériaux polymères barrière aux gaz et aux liquides et plus particulièrement de matériaux transparents, résistants à l'eau et susceptibles d'être mis en forme de films ou de couches minces
5 mono- ou multimatériau.

Dans la littérature, sont décrits de nombreux matériaux barrière et notamment les résines polyamides amorphes. Ainsi, EP 411.601 a pour objet des films multicouches pour réservoirs d'essence dont une couche est constituée de copolyamide amorphe 6,I/6,T. Mais ces résines polyamides amorphes nécessitent
10 des températures de transformation élevées, par exemple au cours du thermoformage de l'article fini, et lorsque l'article fini contenant ces résines polyamides amorphes est biorienté, ses propriétés barrière sont fortement diminuées.

Pour remédier à cet inconvénient, on a alors proposé d'associer les résines
15 polyamides amorphes avec d'autres résines telles que des polyamides cristallins.

EP 287.839 a pour objet des films multicouches dont une couche comprend un mélange de polyamide cristallin et de polyamide amorphe (PA-6,I/6,T).

EP 366.382 décrit une composition pour bouteille soufflée ou moulée consistant en un mélange de PA-6, PA-6,6, de PA amorphe et d'une charge lamellaire et WO 93/01108 décrit un récipient alimentaire consistant en un mélange
20 de PA-6,6 de plusieurs PA amorphes, d'une charge lamellaire et d'une résine ionomère.

Ces solutions techniques présentent l'inconvénient de nécessiter une étape supplémentaire à savoir le mélangeage de résines, plus ou moins compatibles,
25 nécessitant parfois l'ajout d'un agent de compatibilisation.

Un autre matériau barrière très largement répandu est constitué par la familles des copolymères d'éthylène et d'alcool vinylique hydroxylé (EVOH). Mais l'EVOH, outre son prix élevé, présente une faible résistance à l'humidité, ce qui empêche son utilisation pour la réalisation d'articles monomatériau et lorsqu'il est
30 utilisé pour des articles composites, oblige à ajouter au moins une couche intermédiaire entre l'EVOH et le milieu humide pour empêcher le contact direct EVOH/milieu humide. De plus, lorsqu'on réalise des films ou récipients multicouches avec une couche barrière en EVOH selon un procédé de thermoformage en phase solide, on constate que l'EVOH ne peut être formé aux températures relativement
35 basses requises pour le thermoformage des autres résines de la structure multicouche sans rupture de la couche d'EVOH, aboutissant à une perte des propriétés globales en tant que barrière. Pour limiter ces inconvénients, on peut également associer l'EVOH avec d'autres résines. Ainsi, EP 305.146 a pour objet

des mélanges d'EVOH (majoritaire) et de polyamide amorphe pour fabriquer des récipients multicouches obtenus par thermoformage.

5 Cependant, aucune des références citées ci-dessus ne propose un matériau à la fois suffisamment barrière pour être utilisé seul et susceptible d'être mis en œuvre facilement et transformé, notamment selon des techniques d'étirage, thermoformage, sans diminution de ses propriétés barrière.

10 L'invention, objet de la présente demande concerne un matériau barrière qui satisfait ces critères et permet donc de s'affranchir d'un mélange de résines pour la réalisation d'une (mono)couche barrière aux liquide et aux gaz. Ce matériau présente en sus une bonne adhérence à de nombreuses résines et possède une bonne transparence, ce qui est un avantage pour la réalisation d'objets destinés à l'emballage, notamment alimentaire.

15 Le matériau barrière selon l'invention comprend un copolyamide essentiellement constitué de motifs dérivés d'hexaméthylène diamine, d'acides iso- et téréphtaliques et éventuellement d'acide adipique qui présente un taux de cristallinité (χ_C) d'au moins 5 % et de préférence d'au moins 8 % mesuré par diffraction X dans le domaine des grands angles à l'aide d'un réfractomètre de type théta-théta (cf Nylon Plastics Handbook M.I. Kohan Hanser Publishers; 1995; 4.6.2 Cristallinity, p 98-100).

20 Le matériau barrière selon l'invention contient un copolyamide PA-6,I/6,T ou un terpolyamide PA-6,I/6,T/6,6 et éventuellement de motifs dérivés (PA-6,6) comprenant, pour 100 moles de copolyamide :

de 40 à 67 moles de PA-6,I,
de 30 à 45 moles de PA-6,T,
25 et de 0 à 20 moles de PA-6,6,
et de préférence

de 46 à 62 moles de PA-6,I,
de 30 à 42 moles de PA-6,T,
et de 6 à 12 moles de PA-6,6.

30 Le polyamide selon l'invention peut en outre contenir jusqu'à 5 % en poids d'autres monomères de polyamide tels que un ou plusieurs diacides carboxyliques et/ou diamines et/ou aminoacides et/ou lactames parmi lesquels on peut notamment citer le 1,4-diamino cyclohexane, le caprolactame, le dodécalactame, l'octaméthylène diamine, la décaméthylène diamine, la dodécaméthylène diamine, le
35 1,5-diaminohexane, le 2,2,4-triméthyl 1,6-diamino hexane, la pipérazine, le 3,3'-diméthyl-4,4'diamino-dicyclohexylméthane, le 4,4'-4'diamino-dicyclohexylméthane, le 2,2'-(4,4'diamino-dicyclohexylméthane)propane, l'isophoronediamine, les acides azélaïque, sébacique, dodécanedioïque.

De préférence, son taux de di(6-amino-hexyl)amine, triamine issue de la dimérisation éventuelle de l'hexaméthylène diamine mesuré par RMN du proton est inférieur à 1,5 % molaire.

5 La viscosité inhérente des copolyamides selon l'invention mesurée à 25 °C dans une solution à 0,5 g/dl de polymère dans le métacrésol est comprise entre 0,75 et 1,3 et de préférence entre 0,85 et 1,05.

Outre le copolyamide ou le terpolyamide décrit plus haut, le matériau barrière selon l'invention peut contenir divers additifs et/ou modifiants parmi lesquels on peut citer :

- 10 - les colorants et pigments, tels que le dioxyde de titane, le noir de carbone, l'oxyde de cobalt, les oxydes de fer, le titanate de nickel, des pigments organiques comme les dérivés de phtalocyanine et d'antraquinone,
- les azurants optiques tels que les dérivés de thiophène,
- 15 - les antioxydants tels que l'iodure de cuivre combiné avec l'iodure de potassium, les dérivés de phénols ou d'amines encombrés,
- les stabilisateurs UV tels que les dérivés de résorcine, les benzotriazoles, des salicylates,
- les limitateurs de chaîne tels que les acides monocarboxyliques ou les monoamines,
- 20 - les charges de renforcement telles que la wollastonite, les billes de verre, le talc, le mica, les fibres de verre, de carbone, de nitrure de bore, le carbonate de calcium et/ou de magnésium.

Le polyamide selon l'invention peut être polymérisé selon un procédé similaire à celui mis en oeuvre pour la synthèse du PA-6,6 de manière continue ou
25 discontinue.

Les monomères (hexaméthylène diamine, acides iso- et téréphtaliques et éventuellement acide adipique) sont chargés dans un réacteur de préférence sous forme solution aqueuse saline contenant en général de 20 à 40 % en poids d'eau, au moins l'un des monomères étant introduit dans le mélange réactionnel en léger
30 excès par rapport à la proportion visée dans le copolymère final. Le mélange réactionnel est ensuite chauffé à une température comprise entre 200 et 240 °C, et de préférence voisine de 220 °C, sous pression autogène. La température au sein du réacteur atteint en général 1,5 à 2,5 MPa et on maintient la température en agitant le mélange réactionnel pendant une trentaine de minutes.

35 On évapore ensuite l'eau présente dans le milieu réactionnel en limitant l'apparition de mousse en surface et en évitant une chute trop brutale de la pression. La durée de cette opération est en général comprise entre 1 heure 30 et 3 heures 30, de préférence voisine de 2 heures, la température étant de préférence

maintenue à 240 °C. Lorsque le réacteur est revenu à la pression atmosphérique, on continue la polymérisation soit sous pression réduite soit sous courant d'azote pendant une durée en général comprise entre un vingtaine de minutes et 1 heure 30. On récupère le polymère par exemple sous forme de granulés extrudés à une

5 température comprise entre 250 et 300 °C.

La demanderesse a constaté que le taux de cristallinité du polyamide selon l'invention dépend de son passé thermique. Ainsi, le taux de cristallinité du polyamide tel que polymérisé et extrudé va croître lorsque ledit polyamide sera

10 chauffé à une température comprise entre à sa température de transition vitreuse et sa température maximale de fusion. De même, un cisaillement et/ou un étirage mis en œuvre dans cette gamme de températures ont pour effet d'augmenter le taux de cristallinité du polyamide selon l'invention ainsi que ses propriétés barrière.

La demanderesse a également noté que certains produits, notamment l'eau, lorsqu'ils sont en contact avec le polyamide selon l'invention, abaissent sa

15 température de transition vitreuse ; lors de tout traitement thermique, il sera important de tenir compte de ce phénomène.

La présente invention a également pour objet l'utilisation du matériau barrière décrit plus haut pour la réalisation de matériaux composites comprenant de

20 préférence une ou plusieurs couches minces, feuilles et/ou films, tubes, corps creux.

Ces films peuvent être mis en œuvre selon les techniques habituellement mises en œuvre pour les résines thermoplastiques.

A titre d'exemple de matériaux multicouches, on citera tout particulièrement ceux associant :

- a) au moins une couche à base du matériau barrière selon l'invention,
- 25 b) au moins une couche à base de polyoléfine et/ou de polyester et/ou de polymère acrylique et/ou de polycarbonate,
- c) et au moins une couche de liant d'adhésion entre les couches a) et b), par exemple à base de polyoléfine greffée ou copolymérisée avec des molécules polaires et réactives,

30 et éventuellement une ou plusieurs autres couches telles que :

- d) au moins une couche à base d'autres matériaux barrière, par exemple à base d'EVOH,

- e) au moins une couche à base de polyamide amorphe et/ou de polyamide semi-cristallin, tel que le PA-6,

35 la couche comprenant le matériau barrière selon l'invention pouvant être placée en surface ou prise en sandwich entre d'autres couches.

Le matériau barrière selon l'invention peut être utilisé pour la fabrication de corps creux qui peuvent être obtenus soit selon une technique d'extrusion-soufflage,

soit par biorientation de préformes préparées par injection. Ces corps creux peuvent être des flacons, de bouteilles destinés à l'emballage de produits chimiques, de produits alimentaires, de produits pharmaceutiques et/ou cosmétiques.

Les corps creux préparés par extrusion-soufflage, outre une couche à base
5 du matériau barrière selon l'invention, comprennent avantageusement une couche à base de polyoléfine, par exemple PE ou PP, éventuellement une couche d'EVOH, le contact entre les différentes couches étant de préférence assuré par un liant de coextrusion. A titre d'exemple de structures multicouches, on peut citer les associations suivantes :

- 10 - PEhd/liant/EVOH/liant/matériau barrière selon l'invention,
- PE/liant/matériau barrière selon l'invention/liant/PE,
- PEhd/liant/matériau barrière selon l'invention

où le matériau barrière selon l'invention, s'il est en surface de la structure, est de préférence en contact avec le contenu du corps creux.

15 Lorsqu'une technologie d'injection de préformes est mise en œuvre, il est possible de biorienter les préformes en les chauffant à une température proche (mais supérieure) de la transition vitreuse du matériau qui les constitue, ici le matériau barrière selon l'invention, puis à les étirer selon leur axe principal et à l'aide d'un poinçon, perpendiculairement audit axe. Cette technique présente
20 l'avantage d'améliorer les propriétés barrière du matériau selon l'invention.

On peut également injecter des préformes multicouches par coinjection de manière à obtenir des préformes de type cœur-peau. Parmi les préformes multicouches, on citera tout particulièrement celles qui comprennent un cœur de faible épaisseur en matériau barrière selon l'invention et une peau plus épaisse en
25 polyéthylène téréphtalate (PET). Il est possible de réaliser des préformes multicouches encore plus complexes constituées typiquement de 4 ou 5 couches selon l'enseignement de US 5.143.733. A titre d'exemple de structures 5 couches, on peut citer l'association PET/matériau selon l'invention/PET/matériau selon l'invention/PET.

30 Le matériau barrière est également apte à la transformation en films mono- et multicouches, selon les techniques d'extrusion de gaine ou en filière plate, avec trempe éventuelle sur cylindre froid, particulièrement préférée pour obtenir des films parfaitement transparents.

35 Pour la réalisation de films multicouches, il est possible d'associer le matériau selon l'invention avec des polyoléfines et/ou de l'EVOH et/ou d'autres matériaux barrière tels que ceux décrits précédemment. Ces films mono- et multicouches peuvent être biorientés (ce qui a pour effet d'améliorer leurs propriétés barrière). La biorientation peut être pratiquée à plat ou en gaine double bulle.

Les matériaux barrière peuvent également être mis en forme de tubes mono-
 et/ou multicouches par extrusion, par exemple à travers une filière annulaire, suivie
 d'un calibrage sous vide ; à titre d'exemple de tubes multicouches, on citera tout
 particulièrement ceux comprenant, outre une couche de matériau selon l'invention,
 5 au moins une couche à base de polyoléfine, de préférence à base de PE, dont
 l'adhésion entre la polyoléfine et le matériau selon étant assurée au moyen d'un liant
 selon les associations : - PE/liant/matériau selon l'invention,
 - PE/liant/matériau selon l'invention/liant/PE.

De tels tubes sont particulièrement adaptés pour le transport
 10 d'hydrocarbures.

Le matériau barrière selon l'invention peut également être utilisé en mélange
 avec d'autres résines et notamment d'autres résines PA parmi lesquelles on peut
 citer les PA aliphatiques telles que le PA-6 et/ou le PA-6,6, les PA amorphes, etc.
 Dans le cas des mélanges du matériau barrière avec le PA-6 et/ou PA-6,6, lorsque
 15 le(s) PA aliphatique(s) est(sont) majoritaire(s), la présence du matériau barrière
 améliorent très sensiblement l'aptitude à la biorientation du ou des PA
 aliphatique(s), diminue sa reprise à l'humidité, améliore son aptitude à la
 transformation par extrusion ainsi que sa transparence.

Dans le cas des mélanges du matériau barrière avec le PA-6 et/ou PA-6,6
 20 pour lesquels le matériau barrière est majoritaire, la présence du ou des PA
 aliphatique(s) améliore l'aptitude à la biorientation des films mono-couche en
 matériau barrière et modifie leur rigidité.

Exemples 1 à 7 Synthèse de polyamide selon l'invention

Exemple 1

25 Les monomères (hexaméthylène diamine, acides iso- et téréphtaliques et
 acide adipique) sont chargés dans un autoclave de 980 l en acier inoxydable muni
 d'une agitation à ancre sous forme de solution aqueuse saline, l'acide adipique étant
 introduit dans le mélange réactionnel en léger excès par rapport à la proportion
 visée dans le copolymère final. Les proportions des ingrédients ainsi que sont les
 30 suivantes :

hexaméthylène diamine	133,0 kg
acide adipique	16,8 kg
acide isophtalique	87,0 kg
acide téréphtalique	58,0 kg
35 eau déminéralisée	80 kg.

Le mélange réactionnel est purgé 5 fois à l'azote en alternant la pression du
 réacteur entre la pression atmosphérique et 800 kPa puis chauffé à 220 °C, sous
 pression autogène. La pression au sein du réacteur atteint 2,3 MPa et on maintient

la température en agitant le mélange réactionnel pendant 30 min, la vitesse d'agitation étant de l'ordre de 40 tr/min.

On évapore ensuite lentement l'eau présente dans le milieu réactionnel en limitant l'apparition de mousse en surface et en évitant une chute trop brutale de la pression. La durée de cette opération est de 2h30, la température étant légèrement augmentée jusqu'à 240 °C. On ramène ensuite le contenu du réacteur à la pression atmosphérique et on continue la polymérisation en chauffant le milieu réactionnel à 270 °C sous courant d'azote pendant environ 1h et en diminuant l'agitation à 15 tr/min.

Le polymère fondu ainsi obtenu est alors extrudé par la vanne de fond du réacteur, une légère surpression d'azote étant établie au sein du réacteur et la température est de 270 °C.

On procède ensuite au séchage du polymère pendant 6 h à 60 °C puis 6 h à 80 °C. Sa composition molaire est la suivante :

15	PA-6,I	0,54
	PA-6,T	0,36
	PA-6,6	0,115

Sa viscosité inhérente est comprise dans la gamme de 0,85 à 1,05 g/dl. Un film d'épaisseur 50 mm extrudé sur une filière à plat à l'aide du polymère ci-dessus a un taux de cristallinité χ_C de 9 %.

Exemples 2 à 7

Selon le mode opératoire de l'exemple 1, on prépare des terpolyamides ayant des compositions molaires différentes indiquées dans le tableau 1 et dont le taux de di(6-amino-hexyl)amine mesuré par RMN du proton est strictement inférieur à 1,5 %.

Par calorimétrie à balayage différentiel (DSC), on détermine la température de transition vitreuse T_v , le pic de fusion T_f ainsi que la plage de fusion des différentes résines, les résultats sont réunis dans le tableau 1.

Exemple	composition molaire PA-6,I/6,T/6,6	Tg °C	pic Tf °C	plage de fusion °C
2	0,54 / 0,40 / 0,06	122	236	200-277
3	0,57 / 0,40 / 0,03	126	242	215-280
4	0,58 / 0,36 / 0,06	121	249	219-262
5	0,52 / 0,38 / 0,10	116	246	201-276
6	0,54 / 0,34 / 0,12	115	240	200-250
7	0,534 / 0,356 / 0,117	117	234	195-275

Tableau 1

Exemples 8 à 14 Utilisation de polyamides selon l'invention comme matériaux barrière

Exemples 8 à 10 Films monocouches

La résine de l'exemple 1 a été extrudée sous forme de feuille mince coulée monomatière dont l'épaisseur est comprise entre 20 et 60 μm (exemple 8). Le film obtenu est parfaitement transparent, brillant, sans défaut apparent dû à des gels et/ou des infondus.

Une portion du film ci-dessus est recuite (exemple 9) i-e stockée pendant 12 h à 80 °C dans une enceinte fermée dont l'humidité relative est égale à 100 %. Le taux de cristallinité du film recuit χ_C est égal à 14 %.

A titre de comparaison, on extrude un film de même épaisseur constitué d'un polyamide amorphe PA-6,I/6,T (i-e ne présentant pas de pic de fusion cristalline endotherme par DSC, la mesure étant effectuée selon la norme ASTM D 3417 et $\chi_C = 0$ %) le rapport molaire des motifs dérivés d'acide isophtalique aux motifs dérivés d'acide téréphtalique étant de 70/30 (exemple 10). Cette résine est commercialisée par Du Pont de Nemours sous la dénomination SELAR® PA.

A l'aide d'un appareil OXTRAN, on mesure la perméabilité à l'oxygène (pO_2) des 3 films décrits plus haut dans une enceinte d'humidité relative (HR) nulle puis dans une enceinte dont l'humidité relative est égale à 75 % ainsi que la perméabilité à l'essence oxygénée ou non. Les résultats de perméabilité à l'oxygène exprimés en $\text{cm}^3 \cdot 20\mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{atm}$ et en $\text{g} \cdot 20\mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{atm}$ pour la perméabilité à l'essence sont réunis dans le tableau 2.

exemple	composition molaire en PA-6,I/6,T/6,6	pO_2 à 0 % HR	pO_2 à 75 % HR	essence C	essence TF1
8	0,54 / 0,36 / 0,11	60	26	2	35
9	0,54 / 0,36 / 0,11	49	7-8	2	40
10	0,70 / 0,30 / 0,00	50	25	5	48

Tableau 2

essence C : mélange équivolumique de toluène et d'isooctane
essence TF1 : de 10 % en volume d'éthanol et de 90 % d'essence C

Exemples 11 à 14 Films multicouches

A l'aide d'une extrudeuse-souffleuse BEKUM®, on extrude des films tricouches et cinq couches dont une des couches est constituée de la résine de l'exemple 1, de SELAR® PA ou d'EVOH contenant 29 % en moles d'éthylène et de degré de saponification supérieur à 99 %, la ou les couches adjacentes étant un liant constitué à base de copolymère d'éthylène greffé anhydride maléique

commercialisé par la demanderesse sous la dénomination OREVAC® 18032, étant elle-même éventuellement en contact avec une couche de PEhd d'indice de fluidité à l'état fondu mesuré à 190 °C sous une charge de 2,16 kg selon la norme ISO 1133 est égal à 0,3 et de densité mesurée selon la norme ISO 1133 égale à 0,953. Les structures et épaisseurs des films sont indiquées dans le tableau 3. On mesure leur perméabilité à l'oxygène dans une enceinte maintenue à 100 % d'humidité relative. Les résultats sont réunis dans le tableau 3.

exemple	structure du film & épaisseur (µm)	pO ₂ à 100 % HR
11	PEhd / liant / SELAR PA 356 / 44 / 64	0,096
12	PEhd / liant / PA exemple 1 318 / 76 / 44	0,065
13	PEhd / liant / PA exemple 1 406 / 64 / 51	0,057
14	PEhd / liant / EVOH / liant / PEhd 305 / 25 / 44 / 25 / 102	0,101

Tableau 3

REVENDEICATIONS

1. Polyamide caractérisé en ce qu'il comprend, pour 100 moles de monomères :
de 40 à 67 moles de PA-6,I,
de 30 à 45 moles de PA-6,T,
5 et de 0 à 20 moles de PA-6,6,
et en ce qu'il présente un taux de cristallinité (χ_C) d'au moins 5 %, et de préférence d'au moins 8 %, mesuré par diffraction X dans le domaine des grands angles.
2. Polyamide selon la revendication 1, caractérisé en ce que en ce qu'il
10 comprend, pour 100 moles de monomères :
de 46 à 62 moles de PA-6,I,
de 30 à 42 moles de PA-6,T,
et de 6 à 12 moles de PA-6,6.
3. Utilisation d'au moins un polyamide tel que défini à la revendication 1
15 ou 2 pour la réalisation d'un matériau barrière aux gaz et aux liquides et résistant à l'humidité.
4. Article monocouche, feuilles et/ou films, tubes, corps creux mettant en oeuvre le matériau barrière de la revendication 3.
5. Article composite sous forme de feuille et/ou film, tube, corps creux
20 mettant en oeuvre au moins un matériau barrière tel que défini à la revendication 3.
6. Procédé de fabrication d'articles tels que définis aux revendications 4 ou 5 caractérisé en ce qu'au moins une étape du procédé est mise en oeuvre à une température comprise entre à la température de transition vitreuse du polyamide des revendications 1 à 2 et sa température maximale de fusion.
- 25 7. Utilisation d'articles tels que définis aux revendications 4 et 5 pour l'emballage de produits chimiques, de produits alimentaires, de produits pharmaceutiques et/ou cosmétiques.

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 538294
FR 9700523

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
Y	US 4 603 166 A (POPPE WASSILY ET AL) 29 juillet 1986 * le document en entier * ---	1-7
Y	EP 0 159 310 A (MONSANTO CO) 23 octobre 1985 * le document en entier * ---	1-7
Y	EP 0 318 964 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 7 juin 1989 * le document en entier * ---	1-7
Y	EP 0 358 038 A (VISKASE CORP) 14 mars 1990 * le document en entier * ---	1-7
Y	DE 32 00 428 A (BAYER AG) 14 juillet 1983 * le document en entier * ---	1-7
D,Y	WO 93 01108 A (DU PONT CANADA) 21 janvier 1993 * revendications; exemples * -----	1-7
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C08G B32B C08L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
30 septembre 1997		Leroy, A
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général 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</p> <p>..... & : membre de la même famille, document correspondant</p>		