



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1006883A3

NUMERO DE DEPOT : 09300214

Classif. Internat. : B05D C08J

Date de délivrance le : 17 Janvier 1995

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 05 Mars 1993 à 11H15 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 : BOUCHOMS Maurice, 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 DE PROTECTION DE SURFACES D'ARTICLES EN MATIERE THERMOPLASTIQUE TRAITEES SUPERFICIELLEMENT.

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 17 Janvier 1995
PAR DELEGATION SPECIALE :

G. DE CUYPERE
Secrétaire d'administration

Procédé de protection de surfaces
d'articles en matière thermoplastique
traitées superficiellement

La présente invention concerne un procédé de protection de surfaces d'articles en matière thermoplastique traitées superficiellement, par exemple par fluoration, par oxyfluoration ou par sulfonation.

5 Les matières thermoplastiques, et notamment les polyoléfines, sont actuellement utilisées de façon intensive pour la production de nombreux articles tels que films, profilés, tuyaux, corps creux, etc., qui sont susceptibles de nombreuses applications.

10 Pour certaines applications particulières, il s'avère toutefois que ces matériaux ne présentent pas toujours une imperméabilité suffisante vis-à-vis des gaz et des liquides, notamment vis-à-vis de gaz et liquides organiques tels que les hydrocarbures. Ainsi, par exemple, lors de la réalisation de
15 réservoirs à carburant pour véhicules automobiles par moulage par soufflage à partir de polyoléfines, il a été constaté que ceux-ci ne présentent pas une imperméabilité suffisante pour satisfaire aux normes imposées.

20 De nombreuses solutions ont dès lors été proposées pour accroître l'imperméabilité des articles en matière thermoplastique. L'une de ces solutions consiste à fabriquer des articles multi-couches, comprenant au moins une couche barrière, c'est-à-dire une couche constituée d'une matière thermoplastique possédant une excellente imperméabilité, mais ces techniques sont
25 d'une mise en oeuvre complexe et d'un coût élevé.

Une autre solution, particulièrement commode et efficace lorsqu'on l'applique aux réservoirs à carburant, consiste à soumettre ceux-ci à un traitement superficiel de fluoration ou de sulfonation durant leur production, comme décrit notamment dans
30 les brevets US-A-2 811 468, US-A-3 862 284, US-A-4 391 128,

US-A-2 793 964, US-A-3 613 957 et US-A-3 740 258. De tels traitements modifient chimiquement la surface des articles, généralement sur une épaisseur de l'ordre de quelques microns, et en améliorent ainsi l'imperméabilité de façon satisfaisante.

5 Il a toutefois été constaté que l'accroissement d'imperméabilité ainsi obtenu ne se maintient pas toujours de façon suffisamment satisfaisante dans le temps, dans le cas de réservoirs à carburant montés sur des véhicules soumis à des conditions d'utilisation très sévères, par exemple sur des
10 véhicules tous-terrains à usage intensif. Ainsi, par exemple, des essais récents consistant à appliquer à des réservoirs à carburant ainsi traités superficiellement le très sévère "slosh test" défini par le SPI Durability Sub-Committee (USA) ont fait apparaître que les mouvements imposés au carburant dans ces
15 derniers peut provoquer une dégradation progressive de la mince couche traitée et, partant, une diminution progressive de leur imperméabilité.

Ce problème de dégradation a dès lors fait l'objet de nombreuses études, et l'une des solutions proposées pour le
20 résoudre consiste à revêtir la surface intérieure des réservoirs d'un vernis protecteur réticulable par voie chimique ou thermique. Ainsi, dans le brevet EP-B-35292, on propose d'enduire la surface intérieure d'un réservoir, préalablement traitée superficiellement par sulfonation, d'un vernis à base
25 d'urée et de formaldéhyde, ou de mélamine et de formaldéhyde. Dans ce procédé, la réticulation thermique du vernis impose toutefois un séjour d'environ une heure à une température d'environ 80 °C, ce qui nécessite un dispositif de chauffage de grandes dimensions. Cette contrainte est difficilement
30 compatible avec les exigences d'une production industrielle à cadence élevée, et risque en outre de provoquer une déformation indésirable des réservoirs.

Ce même inconvénient est rencontré lors de la mise en oeuvre du procédé d'imperméabilisation décrit dans la demande de brevet
35 DE-A-3435992, qui utilise également un vernis réticulable, à base d'un polyisocyanate et d'un polyester cette fois, pour améliorer

l'imperméabilité d'un réservoir préalablement traité superficiellement par décharge corona, par oxydation ou par d'autres techniques.

5 De plus, la plupart de ces procédés utilisant un vernis à réticulation chimique font usage d'un solvant, qui doit donc être éliminé au cours de l'étape de réticulation, ce qui constitue un nouvel inconvénient au niveau de leur mise en oeuvre, d'autant plus que la taille de l'orifice d'un réservoir à carburant est généralement petite par rapport à la superficie de sa paroi
10 interne.

La présente invention vise dès lors à fournir un procédé simplifié de protection de surfaces d'articles en matière thermoplastique traitées superficiellement permettant de les protéger, en particulier dans le cas de conditions d'utilisation sévères.

15 A cette fin, la présente invention concerne un procédé de protection de surfaces d'articles en matière thermoplastique traitées superficiellement, caractérisé en ce qu'on applique sur la surface traitée une couche d'un vernis photoréticulable et en ce qu'on provoque ensuite la photoréticulation de la couche ainsi
20 déposée au moyen du rayonnement d'au moins une source lumineuse.

Le procédé de l'invention trouve une application particulièrement intéressante dans le cadre de la fabrication de réservoirs à carburant réalisés en matières plastiques.

25 Les articles auxquels s'applique la présente invention peuvent être constitués d'une seule matière thermoplastique, quelconque, ou de plusieurs matières thermoplastiques différentes, mélangées ou disposées en couches. Souvent, ils sont réalisés en matière thermoplastique contenant au moins une polyoléfine. Ces matières thermoplastiques peuvent en outre
30 contenir divers additifs classiques, tels que pigments, anti-oxydants, lubrifiants, particules électroconductrices, charges minérales, renforts fibreux, agents renforçants, etc. Les matières plastiques préférées dans le contexte de la fabrication de réservoirs à carburant sont toutefois les polyoléfines, en
35 particulier le polyéthylène, et tout particulièrement le polyéthylène haute densité (PEHD).

Les articles peuvent être fabriqués au départ de ces matières plastiques par tout procédé adéquat de mise en oeuvre thermomécanique, par exemple par extrusion, injection, extrusion-soufflage, ou encore par des procédés en deux étapes dans
5 lesquels on injecte tout d'abord une préforme qui est ensuite soumise à une étape de soufflage. Le procédé de l'invention est également applicable à des articles dont la paroi comporte plusieurs couches de natures différentes, qui peuvent par exemple être fabriqués par coextrusion, coextrusion-soufflage,
10 coïnjection, etc.

Dans le cadre de l'application du procédé de l'invention à des réservoirs à carburant, on entend en fait désigner par le terme "carburant" des hydrocarbures liquides quelconques, ou des mélanges de plusieurs hydrocarbures différents, par exemple de
15 l'essence, du gasoil ou du kérosène, ou encore des mélanges de tels carburants avec des alcools. Le procédé de l'invention est toutefois également utilisable et efficace dans le cas plus général de corps creux, notamment ceux destinés à contenir ou transporter des hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques
20 liquides, éventuellement substitués, autres que des carburants, par exemple du chloroforme ou du bromostyrène, ou encore d'autres composés organiques liquides, mélanges ou solutions de composés organiques tels que pesticides, parfums, alcools, etc. Outre les réservoirs à carburant, la présente invention s'applique donc
25 également à tous les articles destinés à contenir ou à transporter des fluides, par exemple à des bouteilles, flacons, tuyaux, etc.

Comme exposé plus haut, le procédé de l'invention s'applique à des articles dont la surface a été traitée superficiellement
30 sur une faible épaisseur. Habituellement, seule une partie de la surface des articles est ainsi traitée, par exemple uniquement la surface interne dans la plupart des cas de tuyaux ou de corps creux, réservoirs, flacons, bouteilles, bidons et autres récipients destinés à contenir ou à transporter des liquides tels
35 que ceux mentionnés ci-dessus. Le procédé s'applique bien notamment à des tuyaux dont la surface interne a été traitée

été traitée superficiellement. Dans d'autres cas, par exemple dans le cas de films, de feuilles ou de plaques, on peut cependant choisir d'ainsi traiter soit leurs deux faces, soit une seule de leurs faces. Le terme "surface" doit donc être pris
5 dans son sens le plus large, comme pouvant désigner aussi bien la totalité de la surface d'un article que l'une ou plusieurs de ses parties.

De telles méthodes de traitement superficiel, connues en soi, sont par exemple la fluoration et la sulfonation, ainsi que
10 leurs variantes telles que l'oxyfluoration. Les surfaces fluorées et oxyfluorées semblent se prêter particulièrement bien à l'application du procédé de la présente invention.

A titre d'exemple, dans le cas de réservoirs à carburant, une méthode de fluoration consiste à faire circuler dans les
15 réservoirs, préalablement vidés de la plus grande partie de l'air qu'ils contenaient, un mélange gazeux à base de fluor et d'un gaz inerte, par exemple à base de fluor et d'azote. Une évacuation seulement partielle de l'air initialement présent dans les réservoirs n'est pas préjudiciable à leur imperméabilisation
20 vis-à-vis de nombreux gaz et liquides, et conduit simplement à une oxyfluoration au lieu d'une fluoration. Les parois oxyfluorées présentent cependant une imperméabilité moins élevée que les parois fluorées vis-à-vis de certains produits tels que des carburants contenant du méthanol. Il est donc préférable, surtout pour la fabrication de corps creux destinés à contenir ce
25 genre de produits, de veiller à ce que la fluoration se déroule en présence de la quantité d'oxygène la plus faible possible.

Le traitement superficiel s'effectue à chaud ou à froid, le plus souvent à chaud. Dans le cas de la fluoration et de
30 l'oxyfluoration, on a toutefois constaté qu'il était préférable d'effectuer ces traitements à chaud, et non après refroidissement des articles finis. Ainsi, par exemple, lors de la fabrication de corps creux par extrusion-soufflage, ce type de traitement peut se réaliser à chaud en utilisant comme gaz de soufflage,
35 pendant au moins une partie de la phase de soufflage, un mélange gazeux tel que décrit ci-dessus. Outre l'amélioration

d'imperméabilité qu'elle procure, la fluoration et l'oxyfluor-
ration à chaud ont l'avantage de rendre la surface ainsi traitée
plus rugueuse, à l'échelle microscopique (etching), ce qui
améliore l'adhérence du vernis déposé par la suite.

5 Par ailleurs, outre ces avantages techniques, un traitement
superficiel réalisé au moment de ou immédiatement après la
fabrication des articles en cause se révèle également avantageux
sur les plans de la consommation d'énergie et de la productivité.

10 Le procédé de l'invention consiste à protéger la ou les
surfaces des articles traitées superficiellement au moyen d'un
vernis photoréticulable, et en particulier au moyen d'un vernis
réticulable sous l'action de rayonnements ultra-violets (UV). Il
existe une vaste gamme de tels vernis, qui sont notamment décrits
15 dans "UV and EB curing formulations for printing inks, coatings
and paints", R. Holman & P. Oldring, SITA Technology, London,
1988. Parmi ces vernis, on peut citer ceux produits à partir de
monomères acryliques polyfonctionnels, de composés acrylates
photoactifs et de prépolymères constitués d'oligomères polyester-
acrylate, uréthane-acrylate, polyéther-acrylate, ou à base de
20 copolymères polyacryliques et époxy-acryliques. Pour améliorer
encore davantage l'adhésion entre la surface traitée super-
ficiellement et le vernis, on peut également utiliser des vernis
fluorés, tels que ceux à base de copolymères fluorés réticulables
aux UV comprenant des unités dérivées perfluoro- ou chlorofluoro-
25 oligoéther, -méthacrylate ou -vinyl-éther-hydroxyalkyle et
perfluoroalkylène oxyde, comme décrit notamment dans la demande
de brevet JP 04/110309.

Les vernis préférés sont ceux à base de résines époxy-
acrylates ou uréthane-acrylates, ainsi que les vernis fluorés.

30 Les vernis réticulables aux UV présentent l'avantage d'un
temps de réticulation relativement bref (généralement de l'ordre
de quelques secondes à quelques minutes), de ne contenir que des
quantités très faibles, voire nulles, de solvant à éliminer au
cours de la réticulation, et de ne pas nécessiter de températures
35 de réticulation élevées, tous avantages étant particulièrement
importants dans la production à échelle industrielle de corps

creux de grandes dimensions, tels que des réservoirs à carburant, ou d'articles fabriqués en continu, tels que des tuyaux.

Après traitement superficiel de la surface, des surfaces ou de la partie de surface de l'article que l'on désire protéger, on y applique le vernis photoréticulable, par exemple par pulvérisation (spraying), ou par remplissage et vidange dans le cas de corps creux, de manière à former une couche d'une épaisseur de l'ordre de quelques microns. Aucune limite supérieure précise n'est imposée à l'épaisseur de la couche de vernis. Elle ne doit cependant pas être excessivement épaisse, sans quoi ses gonflements/et dégonflements successifs, provoqués par les présences et absences successives de liquide en contact avec elle (par exemple dues aux remplissages et vidanges dans le cas d'un réservoir à carburant), risqueraient à long terme de nuire à son adhérence à la paroi. Une mince couche de vernis gonfle en effet moins qu'une couche épaisse, et subit donc des contraintes moins importantes. Il est encore plus difficile de fixer une limite inférieure à l'épaisseur de la couche de vernis, car, comme mentionné précédemment, les traitements superficiels tels que la fluoration, l'oxyfluoruration ou la sulfonation confèrent aux surfaces ainsi traitées un aspect rugueux, composé de creux et de bosses dont les dimensions dépendent de la nature de la paroi interne de l'article, des conditions de traitement superficiel, etc. Il est préférable qu'aucune "bosse" n'émerge de la couche de vernis, sans quoi ces zones ne seraient pas correctement protégées et risqueraient en outre de constituer des amorces de décollement de toute la couche de vernis. On a constaté en pratique que des épaisseurs de la couche de vernis de l'ordre de 1 à 20 μm (mesurées au droit des plus hautes "bosses", c'est-à-dire aux endroits où la couche de vernis est la plus mince) donnaient de bons résultats.

Avantageusement, les propriétés rhéologiques du vernis non-réticulé sont choisies de façon telle qu'une fois que la surface de l'article en est enduite, il ne se déplace pas sous l'effet de la pesanteur ou de chocs. A cette fin, on peut lui ajouter divers additifs polymériques ou prépolymériques, ou encore des

charges minérales, par exemple du carbonate de calcium précipité, des copolymères ou terpolymères d'acrylates, des polymères d'alcool de vinyle, de la silice, etc.

5 La réticulation proprement dite se réalise généralement sous l'action d'un rayonnement ultra-violet généré par au moins une source lumineuse telle qu'une lampe UV, généralement d'une puissance de l'ordre de 80 à 200 W/cm, située à une distance de l'article apte à produire un éclairage raisonnablement homogène de la surface vernie. Dans le cas où l'article est un corps
10 creux, et où c'est sa surface interne qui doit être vernie, le rayonnement peut être produit par au moins une source lumineuse introduite dans le corps creux par l'un de ses orifices. Avantageusement, cette opération est effectuée par un bras robotisé, qui introduit la source lumineuse à l'intérieur du
15 corps creux et l'y déplace ensuite selon une trajectoire et à une vitesse adéquates, afin d'éclairer de façon homogène toutes les portions de la surface interne de l'article.

La durée de la réticulation dépend de plusieurs facteurs, comme par exemple la taille et la forme de l'article, la
20 puissance de la source lumineuse utilisée et la forme de son faisceau, la nature du vernis, etc. Une durée typique de réticulation d'une zone vernie exposée au rayonnement UV est de l'ordre de la minute.

Toujours dans le cas d'un corps creux, il est également
25 possible de produire le rayonnement provoquant la réticulation du vernis au moyen d'au moins une lampe disposée à l'extérieur du corps creux, et de le projeter sur la surface interne de ce dernier au moyen d'au moins un dispositif de conduction de la lumière introduit par au moins un de ses orifices. On peut
30 utiliser à cet effet tout dispositif adéquat de conduction de la lumière, tel qu'un système de miroirs ou de fibres souples conductrices de la lumière, comprenant éventuellement une ou plusieurs lentilles. Cette technique de projection permet d'appliquer le procédé de l'invention à des corps creux de forme
35 ou de dimensions peu appropriées à l'insertion d'une lampe, par exemple à des tuyaux étroits ou non-rectilignes, ou encore à de

petits flacons. De même que dans le cas de l'introduction d'une source lumineuse, l'introduction d'un dispositif de conduction de la lumière peut avantageusement être effectuée par un bras robotisé.

5 Si le corps creux comporte plus d'un orifice, ou un orifice de grandes dimensions, il est avantageux d'y introduire plus d'une source lumineuse ou plus d'un dispositif de conduction de la lumière, afin de réduire la durée de l'étape de réticulation.

10 Il va sans dire que les étapes de traitement superficiel et de vernissage ne doivent pas obligatoirement être rapprochées dans le temps. Par contre, il est recommandé de photoréticuler le vernis aussitôt après son application.

Les exemples suivants, conformes à l'invention, servent à illustrer l'invention.

15 EXEMPLES

Exemple 1 - Fluoration

Deux échantillons identiques de polyéthylène haute densité (Eltex^R XF 714L), sous la forme de films d'environ 150 µm d'épaisseur, ont été introduits dans un réacteur, qui a été purgé à l'azote puis mis sous vide (1 mbar). Le réacteur a ensuite été rempli d'un mélange gazeux fluor/azote de proportions volumiques 10/90, sous une pression de 980 mbar. Après 30 minutes, une analyse par fluorescence X (spectromètre Philips PW 1480) a révélé une concentration en fluor dans les échantillons d'environ 0.18 mg/cm². La surface de chaque échantillon a ensuite été enduite d'une couche de vernis différents (respectivement A et B), d'une épaisseur de l'ordre de 2 à 3 µm :

Vernis A : composition en poids :

- 20 - 70 parties du prépolymère époxy-acrylate commercialisé par UCB sous la marque Ebecryl^R 3500;
- 30 - 30 parties de HDDA (1,6-hexanediol diacrylate);
- 5 parties d'un photoinitiateur à base de benzophénone (commercialisé par CIBA-GEIGY sous la marque Irgacure^R 500).

Vernis B : composition en poids :

- 35 - 40 parties du prépolymère époxy-acrylate Ebecryl^R 616, qui consiste en un mélange aux proportions pondérales 75/25 du produit Ebecryl 610 et de triméthylolpropane triacrylate,

- 3 parties de benzophénone et
- 15 parties de benzophénone insaturée copolymérisable
(commercialisé par UCB sous la marque Uvecryl^R P104).

5 Les échantillons ont alors été soumis au rayonnement d'une
lampe à vapeur de mercure d'une puissance de 80 W/cm pendant
10 secondes.

Dans chacun des deux cas, l'adhésion est bonne, selon des
mesures effectuées en appliquant aux échantillons le "scotch tape
test" (ASTM D-3359). Le vernis ne se décolle pas lorsque les
10 échantillons sont immergés pendant 24 heures dans un mélange
isooctane-toluène de proportions volumiques 50:50, ni à
température ambiante ni à température élevée (55 °C).

Exemple 2 - Oxyfluoration

Un échantillon de film semblable à ceux utilisés dans
15 l'exemple 1 a été introduit dans le même réacteur, mais celui-ci
n'a pas été purgé à l'azote : il n'a été que partiellement vidé
de l'air qu'il contenait (200 mbar) avant d'être rempli d'un
mélange de fluor et d'azote (5 % de fluor en volume) de façon
telle que la pression totale y atteigne 400 mbar. On a laissé
20 l'oxyfluoration se dérouler pendant 10 minutes, à une température
de 30 °C. L'échantillon de film ainsi oxyfluoré a ensuite été
enduit d'une couche d'une épaisseur de l'ordre de 2 à 3 µm du
verniss A décrit ci-dessus.

La réticulation a eu lieu de la même façon que dans
25 l'exemple 1 ci-dessus, et les mêmes résultats ont été observés.

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

- 1 - Procédé de protection de surfaces d'articles en matière thermoplastique traitées superficiellement, caractérisé en ce qu'on applique sur la surface traitée une couche d'un vernis photoréticulable et en ce qu'on provoque ensuite la photo-réticulation de la couche ainsi déposée au moyen du rayonnement d'au moins une source lumineuse.
- 2 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel les articles sont réalisés en matière thermoplastique contenant au moins une polyoléfine.
- 3 - Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, dans lequel les surfaces à protéger des articles ont été traitées superficiellement par fluoration ou par oxyfluoration.
- 4 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel le vernis est appliqué par pulvérisation sur les surfaces traitées à protéger.
- 5 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel l'article est un corps creux dont la surface interne a été traitée superficiellement.
- 6 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel l'article est un tuyau dont la surface interne a été traitée superficiellement.
- 7 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel le corps creux est un réservoir à carburant.
- 8 - Procédé selon l'une des revendications 5 à 7, dans lequel le rayonnement est produit par au moins une source lumineuse introduite dans le corps creux.
- 9 - Procédé selon l'une des revendications 5 à 7, dans lequel le rayonnement provoquant la réticulation du vernis est produit par au moins une source lumineuse disposée à l'extérieur

du corps creux, et projeté sur la surface interne de ce dernier au moyen d'au moins un dispositif de conduction de la lumière introduit par au moins un de ses orifices.

5 10 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, dans lequel la source lumineuse est déplacée par un bras robotisé de façon à éclairer de manière homogène la surface traitée, sur laquelle a été appliqué le vernis.

10 11 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, dans lequel le vernis photoréticulable est choisi dans le groupe formé par les vernis époxy-acrylates, uréthane-acrylates et fluorés.

12 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, appliqué à un article traité superficiellement à chaud.



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 4275
BE 9300214

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	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 90-307858[41] & JP-A-2 173 127 (KANKOKU KAGAKU GIJU) 4 Juillet 1990 * abrégé *	1,2	B05D3/06 B05D3/04 C08J7/04 C08J7/12
X	EP-A-0 300 385 (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC.) * revendications 1-3,6 * * page 4, ligne 2 - ligne 7 * * page 4, ligne 25 - ligne 26 *	1-5,11	
X	EP-A-0 440 178 (HERBERTS GESELLSCHAFT M.B.H.) * revendications 1,2,7 * * figure 1; exemple 7 *	1	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 310 (C-379)22 Octobre 1986 & JP-A-61 120 657 (HITACHI LTD.) 7 Juin 1986 * abrégé *	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.5)
			C08J B05D
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
17 Décembre 1993		Niaounakis, M	
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 4275
BE 9300214

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.

17-12-1993

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-0300385	25-01-89	US-A- 4764405	16-08-88
		JP-A- 1058666	06-03-89
		JP-B- 4076378	03-12-92

EP-A-0440178	07-08-91	DE-A- 4002682	01-08-91
