



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1006614A3

NUMERO DE DEPOT : 09300069

Classif. Internat. : C08L

Date de délivrance le : 03 Novembre 1994

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 25 Janvier 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 : COMPOSITIONS POLYMERIQUES DESTINEES A LA FABRICATION DE TUYAUX POUR LE TRANSPORT D'HYDROCARBURES ET ARTICLES A BASE DE CES COMPOSITIONS.

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

Bruxelles, le 03 Novembre 1994
PAR DELEGATION SPECIALE :

WUYTS L
Directeur.

Compositions polymériques destinées à la fabrication
de tuyaux pour le transport d'hydrocarbures
et articles à base de ces compositions

La présente invention concerne des compositions polymériques particulières à base de polymères fluorés, permettant de produire des tuyaux ou autres articles capables de résister à des conditions d'utilisation extrêmement sévères, telles que celles rencontrées dans l'industrie pétrolière off-shore. Elle concerne également les tuyaux et autres articles façonnés au départ de ces compositions.

L'exploitation de gisement pétroliers situés en mer soumet à des conditions extrêmes les matériaux mis en oeuvre, et en particulier les tuyaux utilisés pour véhiculer les hydrocarbures ainsi extraits. En effet, les hydrocarbures sont généralement transportés à haute température (de l'ordre de 135 °C) et haute pression (par exemple 700 bars). Lors du fonctionnement des installations, il se pose donc des problèmes aigus de résistance mécanique, thermique et chimique des matériaux. D'autres exigences viennent s'y ajouter avant ou après le service : ainsi, lors de leur installation ou de leur enlèvement (débobinage-bobinage), les tuyaux peuvent subir des chocs, auxquels ils doivent résister jusqu'à des températures fort basses (par exemple - 35 °C) et des déformations importantes. Une déformabilité d'au moins 7 % est considérée comme nécessaire pour permettre un (dé)bobinage non-préjudiciable aux tuyaux. Enfin, il importe que les propriétés des tuyaux se maintiennent quasi-constantes au fil du temps, afin de leur assurer une longue durée de vie et éventuellement d'en permettre la réutilisation.

Pour tenter de faire face à toutes ces exigences à court terme et à long terme, divers types de tuyaux ont déjà été proposés, comprenant généralement un ou plusieurs éléments métalliques garantissant la rigidité mécanique, par exemple un ruban d'acier spiralé, ainsi que diverses couches à base de

compositions polymériques, assurant notamment l'étanchéité et le blindage thermique. Ces compositions polymériques peuvent par exemple être à base de polyéthylène, mais ce choix limite la température d'utilisation des tuyaux à moins de 100 °C. Elle peuvent également être à base de polymères fluorés tels que le PVDF (polyfluorure de vinylidène), ce qui en relève la température maximale d'utilisation et leur confère une excellente résistance chimique. Toutefois le PVDF est fort rigide et doit donc être plastifié, ce qui pose alors le problème de l'extraction des plastifiants par les hydrocarbures transportés, qui risque de conduire progressivement à une perte des propriétés avantageuses apportées par la plastification, limitant ainsi la durée de vie des tuyaux et leur réutilisation.

Enfin, des exigences supplémentaires apparaissent lorsqu'on envisage la fabrication des tuyaux en question. Ainsi, il est évidemment désirable que l'ouvrabilité des compositions polymériques soit aussi bonne que possible, et que celles-ci soient donc d'une viscosité modérée. Toutefois, dans le cas de tuyaux comportant un ruban d'acier spiralé, il est souhaitable que la réalisation d'un revêtement polymérique en contact avec ce ruban spiralé ne soit pas trop perturbée par la présence d'interstices entre les spires. En effet, lors de la fabrication des tuyaux, il peut se produire dans ces interstices des projections de résine ("sagging") constituant des inhomogénéités et donc des amorces de rupture potentielles. A cet effet, il est préférable que la composition utilisée n'ait pas une viscosité trop faible.

Ainsi, dans la demande de brevet EP 166.385 (FURUKAWA ELECTRIC Co. Ltd.), on propose une solution qui remédie à certains de ces problèmes. Ce document décrit un tuyau multicouches de structure particulière, pouvant notamment être utilisé dans l'industrie pétrolière, comprenant entre autres un ruban d'acier spiralé et une couche adjacente constituée d'une composition polymérique de propriétés spécifiées, à base d'un copolymère de PVDF. Un copolymère obtenu à partir de VF₂ (fluorure de vinylidène) contenant de 5 à 10 % (molaires) d'HFP (hexafluoropropylène) est recommandé, car il améliore la

flexibilité des tuyaux ainsi constitués. Aucune attention n'est cependant prêtée aux propriétés mécaniques à basse température. Pour éviter que les interstices entre les spires métalliques ne posent les problèmes décrits ci-dessus ("sagging"), on recommande
5 en outre de prévoir une couche supplémentaire de ruban plastique entre les spires métalliques et la couche polymérique susmentionnée.

Dans le brevet belge 832.851 (DYNAMIT NOBEL A.G.), qui concerne également un mélange PVDF - copolymère (élastomérique)
10 fluoré (par exemple VF₂-HFP), pour lui conférer une résilience et un allongement à la rupture élevés sans en affecter excessivement la résistance à la chaleur (le point Vicat), on recommande fortement de réticuler l'élastomère, et éventuellement d'ensuite recuire les articles ainsi produits. Ces opérations requièrent
15 naturellement l'usage d'additifs spéciaux (agents de réticulation, accélérateurs de vulcanisation) et des étapes de fabrication supplémentaires. On déconseille en outre dans ce document de dépasser une teneur en poids de copolymère de plus de 30 %.

La présente invention vise à fournir une composition polymérique aux propriétés mécaniques améliorées aux températures basses et élevées, qui conserve en cours d'utilisation une flexibilité et une résilience suffisantes dans la plage de températures de service, et dispense en outre de l'usage d'une couche supplémentaire de ruban plastique destinée à éviter le "sagging"
20 ainsi que du recours à la réticulation.

En l'occurrence, l'invention concerne des compositions polymériques à base de PVDF homopolymère et de copolymère(s) fluoré(s), comprenant, en poids :

- (A) environ de 60 à 80 % d'au moins un PVDF homopolymère;
- 30 (B) environ de 20 à 40 % d'au moins un copolymère thermoplastique du fluorure de vinylidène (VF₂) et d'au moins un autre monomère fluoré, présent dans ce copolymère dans des proportions pondérales d'environ 5 à 20 %;
- (C) environ de 5 à 20 % [par rapport au poids total des polymères
35 (A) et (B)] d'au moins un plastifiant monomère ou polymère.

De manière plus précise, les compositions de l'invention

comprennent un mélange de polymères du VF_2 qui contient, en poids :

- 5 (a) au moins un PVDF homopolymère (A), dans des proportions d'au moins environ 60 %, de préférence d'au moins 65 %, et ne dépassant pas environ 80 %, de préférence 75 %; et
- 10 (b) au moins un copolymère thermoplastique du VF_2 (B) et d'au moins un autre monomère fluoré (comonomère), cet autre monomère étant présent dans ce copolymère en des proportions pondérales d'au moins environ 5 %, de préférence d'au moins 8 %, et ne dépassant pas environ 20 %, de préférence 16 %. Des comonomères fluorés donnant de très bons résultats sont l'HFP (hexafluoropropylène) et le CTFE (chlorotri-
- 15 fluoroéthylène). Le TrFE (trifluoroéthylène) est également utilisable. La teneur pondérale des compositions en ce copolymère (B) est d'au moins environ 20 %, de préférence d'au moins 25 %, et ne dépassant pas environ 40 %, de préférence 35 %; ainsi que
- 20 (c) au moins un plastifiant (C), en des proportions d'environ 5 à 20 %. Toutes ces proportions sont exprimées par rapport au poids total des polymères (A) et (B).

Grâce à l'incorporation selon l'invention du copolymère (B) et du plastifiant (C) à l'homopolymère (A) on observe un effet de plastification permanente aux températures ambiantes et supérieures, et d'autre part une amélioration des propriétés mécaniques aux basses températures. A cette fin, il est indispensable que le copolymère (B) soit thermoplastique (c'est-à-dire, du moins dans le présent contexte, semi-cristallin), et non élastomérique. Par copolymère "élastomérique", on entend désigner, comme défini par l'ASTM dans la Special Technical Publication

25 n° 184, un matériau pouvant être étiré, à la température ambiante, à deux fois sa longueur initiale et qui, une fois relâché, reprend rapidement sa longueur initiale, à 10 % près. Bien qu'il puisse paraître surprenant que l'addition d'un copolymère thermoplastique conduise à une meilleure plastification

30 que l'addition d'un copolymère élastomérique, les exemples donnés ci-après confirment que seule l'utilisation d'un copolymère (B)

thermoplastique induit un effet de plastification significatif, contrairement à l'utilisation d'un copolymère élastomérique du VF₂. On observe ainsi qu'un copolymère élastomérique de ce type est immiscible avec le PVDF, ne conduit qu'à l'amélioration de la
5 résistance aux chocs et donne un système biphasique (nodules de copolymère au sein d'une matrice d'homopolymère rigide). Les compositions selon l'invention, au contraire, peuvent être considérés comme le résultat d'une cocrystallisation, et sont monophasiques. Un avantage inattendu et particulièrement important d'un
10 tel mélange d'homopolymère (A) et de copolymère (B) est qu'il présente un effet synergique par rapport à un simple copolymère en ce qui concerne sa température de fusion et sa résistance au fluage à haute température (reflétée par exemple par son point Vicat). Il apparaît, en effet, que la température de fusion est
15 nettement plus élevée dans le cas d'une composition selon l'invention que dans celui d'un copolymère seul, à teneur globale en comonomère égale.

Une condition supplémentaire que doit de préférence remplir le copolymère thermoplastique (B) décrit ci-dessus concerne sa
20 masse moléculaire ou, de manière plus commode, son indice de fluidité.

Le copolymère (B) de la composition selon l'invention a de préférence un indice de fluidité (MFI mesurés à 230 °C sous 10 kg) inférieur à environ 6 g/10 min, idéalement inférieur à
25 5.5 g/10 min. Cette limite supérieure est souhaitable, car il apparaît qu'une viscosité trop faible s'accompagne d'un relèvement de la température de fragilisation. La limite inférieure, quant à elle, n'est pas critique et a pour seul but d'améliorer l'ouvrabilité des compositions : en général, on choisit des copolymères (B) dont le MFI est d'au moins environ 4 g/10 min. Pour
30 cette même raison d'ouvrabilité, on utilise généralement des homopolymères dont le MFI (dans les mêmes conditions) est d'au moins environ 0.5 g/10 min. En fait, le MFI de l'homopolymère utilisé dans une composition de l'invention se choisit essentiellement en fonction du MFI du copolymère et des proportions
35 relatives de ces deux types de polymères, de façon telle que le

MFI de la composition ne dépasse pas de préférence environ 1 g/10 min (dans les conditions de mesure mentionnées ci-dessus).

L'adjonction au mélange homopolymère-copolymère thermo-
plastique d'un plastifiant "basse température" approprié, en des
5 proportions généralement d'au moins environ 5 % [par rapport au
poids total des polymères (A) et (B), c'est-à-dire plus de 5 kg
de plastifiant par 100 kg de matière polymérique non-plastifiée],
de préférence d'au moins 8 %, et ne dépassant pas environ 20 %,
de préférence 15 %, permet d'améliorer le comportement des compo-
10 sitions aux basses températures. Une proportion de plastifiant
d'environ 10 % donne des résultats très satisfaisants. Un
plastifiant qui s'est révélé particulièrement avantageux dans le
cadre de la présente invention est le DBS (sébaçate de dibutyle :
 $C_4H_9-COO-(CH_2)_8-COO-C_4H_9$). Des plastifiants performants sont
15 également les polyesters polymériques tels que ceux dérivés des
acides adipique, azélaïque ou sébacique et de diols, et leurs
mélanges, à condition toutefois que leur masse moléculaire soit
d'au moins environ 1500, de préférence d'au moins 1800, et ne
dépassant pas environ 5000, de préférence inférieure à 2500. Des
20 polyesters de masse moléculaire trop élevée conduisent en effet à
des compositions de moindre résistance au choc.

Le DBS et les polyesters précités s'incorporent sans diffi-
culté aux mélanges de polymères fluorés (A) et (B) définis précé-
demment, et conduisent à des compositions dont la résistance au
25 choc est satisfaisante.

On a par ailleurs constaté que les compositions de
l'invention résistent nettement mieux à la déplastification qu'un
simple homopolymère plastifié.

Les compositions de l'invention peuvent en outre contenir
30 des additifs conventionnels tels que matières de charge,
pigments, renforts fibreux, particules conductrices de l'élec-
tricité, etc.

Les compositions de l'invention peuvent être obtenues par
toutes les techniques habituelles de préparation de compositions
35 polymériques, notamment par mélange préalable des différents
polymères à l'état de poudres ou de granules (ainsi

qu'éventuellement avec les autres additifs ou matières de charge), dans les proportions souhaitées, avant de les soumettre à une technique de mise en oeuvre thermomécanique telle que l'extrusion, l'injection, etc.

5 Ce mode opératoire peut être appliqué soit en vue de fabriquer des produits finis tels que par exemple des tuyaux, soit, en y ajoutant une étape de granulation, en vue de disposer de granules contenant les polymères, additifs et charges souhaités dans les proportions convenables, ce qui facilite une
10 transformation subséquente en produits finis.

Pour les raisons exposées ci-dessus, les compositions selon l'invention se révèlent particulièrement appropriées à la fabrication, notamment par extrusion, de tuyaux soumis à des conditions d'utilisation sévères, en particulier de tuyaux
15 destinés à véhiculer des hydrocarbures chauds sous pression, mais ceci ne représente que l'une de leur applications potentielles, d'autres articles fabriqués à partir de ces compositions faisant tout autant l'objet de la présente invention que des tuyaux.

La présente invention vise également à fournir des tuyaux et
20 autres articles à plusieurs couches, dont l'une au moins est constituée d'une composition conforme à l'invention. De tels articles multi-couches peuvent être fabriqués par de nombreuses techniques connues, telle la coextrusion.

Exemples

25 Les exemples dont la description suit servent à illustrer l'invention. Les essais 12, 13 et 15 sont réalisés selon l'invention.

Exemples 1R à 7R - Plastification de PVDF homopolymère

Dans les exemples 2R à 4R, des échantillons de PVDF homopolymère (SOLEF [®] 1010) ont été plastifiés par trois plastifiants
30 différents, chaque fois présents dans des proportions pondérales 10:90 par rapport au PVDF (DOS = sébaçate de dioctyle; BBSA = sulfonamide de butylbenzène). L'exemple 1R concerne le même PVDF homopolymère non-plastifié. On a chaque fois mesuré les élon-
35 gations au seuil d'écoulement (Ee) et à la rupture (Er) à différentes températures (à une vitesse de 5 mm/min, selon la norme

ASTM D 638), la résistance à l'impact IZOD (mesuré selon la norme ASTM D 256, à - 35 °C), ainsi que les températures de transition vitreuse (Tg) et de fusion (Tf) [mesurées respectivement par DMTA (dynamic-mechanical thermal analysis) et calorimétrie DSC (differential scanning calorimetry)]. Sauf indication contraire, ces mêmes méthodes de mesure seront également utilisées dans les autres exemples.

TABLEAU 1

Exemples	1R	2R	3R	4R
Plastifiant	-	DBS	DOS	BBSA
Ee à - 35 °C, %	-	(*)	4	9
Ee à 23 °C, %	7	(*)	4	11
Er à - 35 °C, %	10	26	5	14
Rés. impact IZOD, J/m	49	106	78	73
Tg, °C	- 32	- 31	- 32	- 31
Tf, °C	174	170	172	168

(*) pas de seuil d'écoulement dans ce cas

10 Semblablement, dans les exemples 5R à 7R, on a plastifié le même PVDF homopolymère par trois polyesters dérivés de l'acide adipique de masses moléculaires différentes (MM), également présents dans des proportions 10:90, et fait les mêmes mesures :

TABLEAU 2

Exemples	1R	5R	6R	7R
MM du polyester	-	2050	2270	3000
Ee à - 35 °C, %	-	6	5	6
Ee à 23 °C, %	7	11	8	10
Er à - 35 °C, %	10 (*)	16	14	22
Rés. IZOD à - 35 °C, J/m	49	78 (*)	70 (*)	48
Tg, °C	- 32	- 29	- 28	- 32
Tf, °C	174	173	171	173

(*) mesuré à - 40 °C

L'examen du tableau 2 fait apparaître l'intérêt d'utiliser des polyesters de masse moléculaire limitée.

5 Exemples 8R à 10R - Tests de miscibilité

La composition 8R est un mélange de copolymère thermo-
 plastique VF₂-CTFE (SOLEF 31508) et de PVDF homopolymère (SOLEF
 1015) dans des proportions pondérales respectives 30:70 (sans
 plastifiant). Les compositions 9R et 10R comprennent, d'une
 10 part, un PVDF homopolymère (SOLEF 1010) et, d'autre part, un
 copolymère à base de VF₂ et d'HFP (commercialisé par du Pont sous
 la marque VITON ^(R)). Ce copolymère VITON, élastomérique et non
 thermoplastique comme selon la présente invention, et dont deux
 15 types différents ont été utilisés (essais 9R et 10R), est chaque
 fois présent dans des proportions pondérales de 25:75 par rapport
 à l'homopolymère; ces trois compositions (8R, 9R, 10R) présentent
 ainsi chacune des proportions comparables de copolymère.

TABLEAU 3

Exemple	8R	9R	10R
Copolymères VITON	non	A	B70
Ee à 23 °C, %	10	6	8
Er à 23 °C, %	259	19	37
Tg, °C	- 30	- 31/- 13	- 30/- 17

Dans les données du tableau 3, la comparaison des élongations à la rupture (Er) traduit la décohésion des compositions 9R et 10R (hétérogènes), et la bonne cohésion de la composition 8R (homogène), qui serait conforme à l'invention si elle comprenait un plastifiant.

Des microphotographies TEM (microscopie électronique par transmission) réalisées avec des grossissements de 2000 X et 10000 X confirment d'ailleurs l'immiscibilité de l'homopolymère avec les copolymères dans les cas où ces derniers sont élastomériques (exemples 9R et 10R) (on observe dans ce cas la présence de nodules d'environ 1 µm de diamètre), ainsi que la bonne miscibilité (absence de nodules) dans le cas contraire (exemple 8R).

Des essais DSC ont, par ailleurs, révélé pour la composition de l'exemple 8R la présence d'un seul pic de fusion et d'un seul pic de cristallisation, ce qui confirme la parfaite miscibilité (co-cristallisation) de l'homopolymère et du copolymère thermoplastique.

Les deux valeurs de Tg indiquées pour les exemples 9R et 10R dans le tableau précédent confirment la présence de deux phases, dont les Tg sont distinctes.

Exemples 11R à 13 - Avantages des mélanges homopolymère-copolymère thermoplastique plastifiés sur les simples copolymères

L'exemple comparatif 11R correspond à un copolymère thermoplastique VF₂-HFP (SOLEF 11010) contenant 10 % en poids d'HFP, et les exemples 12 et 13 à des compositions selon l'invention, renfermant globalement également 10 % d'HFP, contenant du PVDF homopolymère (SOLEF 1015), un copolymère thermoplastique VF₂-HFP

(SOLEF 11012) et un plastifiant, dans des proportions pondérales respectives 70:30:10. Le point Vicat a été mesuré selon la norme ASTM D-1525 (sous 5 kg). Le plastifiant utilisé dans l'exemple 13 est un polyester de l'acide adipique d'une masse moléculaire moyenne de 2050, commercialisé par Ciba-Geigy sous la marque RHEOPLEX [®] 904.

TABLEAU 4

Exemple	11R	12	13
Plastifiant	-	DBS	polyester
Ee à - 35 °C, %	-	9	14
Ee à 23 °C, %	10	20	18
Tf, °C	160	169	170
Tg, °C	- 29	- 30	- 29
Point Vicat, °C	96	108	111

Dans le tableau 4, on constate qu'à même teneur globale en HFP, les mélanges homopolymère-copolymère (thermoplastique) plastifiés conduisent à une importante amélioration des propriétés thermo-mécaniques, par rapport à un simple copolymère. Exemples 14R et 15 - Avantages des mélanges homopolymère - copolymère thermoplastique plastifiés sur l'homopolymère plastifié

L'exemple comparatif 14R correspond à un PVDF homopolymère (SOLEF 1015) plastifié par 10 % de DBS, et l'exemple 15 (selon l'invention) à une composition PVDF homopolymère (SOLEF 1015) / copolymère thermoplastique VF₂-HFP (SOLEF 11012) / DBS (dans des proportions respectives 70:30:10). Les propriétés suivantes ont été mesurées après une déplastification obtenue par un séjour de 2 heures dans une étuve à 150 °C. Les valeurs Ee et Er ont été mesurées à une vitesse de 50 mm/min selon la norme ASTM D 638.

TABLEAU 5

Exemple	14R	15
Ee à - 35 °C, %	5	9
Er à - 35 °C, %	10	11
Ee à 23 °C, %	7	10
Er à 23 °C, %	40	259

Dans le tableau 5, on constate que la composition 15 (selon l'invention) résiste nettement mieux à la déplastification que l'homopolymère plastifié (14R), et en particulier que l'élongation au seuil d'écoulement (Ee) à - 35 °C est supérieure à 7 %, valeur minimale considérée comme nécessaire pour permettre le (dé)bobinage, comme exposé précédemment.

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

1 - Compositions polymériques à base de PVDF homopolymère et de copolymère(s) fluoré(s), caractérisées en ce qu'elles comprennent, en poids,

- 5 (A) environ de 60 à 80 % d'au moins un PVDF homopolymère;
(B) environ de 20 à 40 % d'au moins un copolymère thermoplastique du fluorure de vinylidène (VF₂) et d'au moins un autre monomère fluoré, présent dans ce copolymère dans des proportions pondérales d'environ 5 à 20 %;
- 10 (C) environ de 5 à 20 % [par rapport au poids total des polymères (A) et (B)] d'un plastifiant monomère ou polymère.

2 - Compositions selon la revendication 1, dans lesquelles le monomère fluoré est l'hexafluoropropylène, le chlorotrifluoroéthylène ou le trifluoroéthylène.

- 15 3 - Compositions selon la revendication 1 ou 2, dans lesquelles le copolymère présente un indice de fluidité (MFI à 230 °C et sous 10 kg) inférieur à environ 6 g/10 min.

4 - Compositions selon la revendication 1, 2 ou 3, dans lesquelles le plastifiant comprend le sébaçate de dibutyle.

- 20 5 - Compositions selon la revendication 1, 2 ou 3, dans lesquelles le plastifiant comprend au moins un polyester polymérique de l'acide adipique, de l'acide azélaïque ou de l'acide sébacique et d'un diol, d'une masse moléculaire d'environ 1500 à 5000.

- 25 6 - Tuyaux comprenant au moins une couche constituée d'une composition selon l'une des revendications 1 à 5.

7 - Articles façonnés constitués totalement ou partiellement d'une composition selon l'une des revendications 1 à 5.



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 9300069
BO 4189

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)
A	DE-A-2 442 173 (DYNAMIT NOBEL) * revendications 1-3 * ---	1-2	C08L27/16 //(C08L27/16, 27:16, 101:00)
A	US-A-3 538 028 (COLEMAN P. MORGAN) * revendication 1 * -----	1-2	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C08L C08K
		Date d'achèvement de la recherche 30 SEPTEMBRE 1993	Examineur SIEMENS T.
<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 : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>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</p>			

1

EPO FORM 1503 01.82 (P0448)

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

BE 9300069
BO 4189

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. 30/09/93

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE-A-2442173	11-03-76	BE-A- 832851	16-12-75
		FR-A- 2283927	02-04-76
		GB-A- 1521095	09-08-78
		JP-A- 51063855	02-06-76
		NL-A- 7510405	05-03-76
		SE-A- 7509729	04-03-76
		US-A- 4200568	29-04-80

US-A-3538028	03-11-70	FR-A- 1410585	
		FR-A- 1451719	
		GB-A- 1076115	
		GB-A- 1123405	

EPO FORM P043