

ROYAUME DE BELGIQUE



MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

BREVET D'INVENTION

NUMERO DE PUBLICATION : 1011218A3

NUMERO DE DEPOT : 09700517

Classif. Internat. : C08J H01M

Date de délivrance le : 01 Juin 1999

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 Juin 1997 à 15H50 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 DE FABRICATION D'UNE MEMBRANE ECHANGEUSE D'IONS UTILISABLE COMME SEPÉRATEUR DANS UNE PILE A COMBUSTIBLE.

INVENTEUR(S) : Brunea John A., av. de la République 33, F-39500 Tavaux (FR)

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 01 Juin 1999
PAR DELEGATION SPECIALE :

L. W. Vandeputte
CONSULTEUR

- 1 -

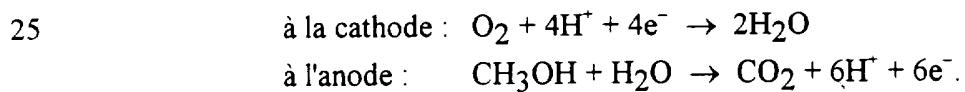
Procédé de fabrication d'une membrane échangeuse d'ions utilisable comme séparateur dans une pile à combustible

La présente invention concerne un procédé de fabrication de membranes échangeuses d'ions utilisables en particulier comme séparateurs dans des piles à combustible.

Les piles à combustible permettent de produire de l'énergie électrique et calorifique avec un rendement élevé et un niveau de pollution réduit, ce qui les destine à un avenir prometteur. Leur coût extrêmement élevé en empêche cependant une utilisation large, de sorte que toute simplification pouvant conduire à une réduction de leur coût est souhaitable. Par ailleurs, il est souhaitable que les piles à combustible ne soient pas limitées sur le plan des combustibles utilisables, et puissent notamment être alimentées par des combustibles à base d'alcool gazeux, notamment de méthanol.

Un type connu de pile à combustible comprend comme constituant principal une membrane polymérique échangeuse d'ions, et plus particulièrement de protons, jouant le rôle d'un électrolyte solide, prise en sandwich entre deux électrodes : cet assemblage sépare deux chambres dans lesquelles, de manière bien connue, sont amenés respectivement un combustible et un comburant (oxydant) gazeux, dont la réaction chimique (électro-oxydation) permet de recueillir un courant électrique aux électrodes. À cette fin, la membrane est pressée entre deux électrodes revêtues d'un métal catalytique tel que le platine. En variante, les électrodes comprennent des revêtements métalliques (par exemple en platine), formés in-situ sur les faces de la membrane.

Pour rappel, dans une pile à combustible alimentée par du méthanol (fonctionnant généralement à une température de l'ordre de 50 à 100 °C), les réactions suivantes se déroulent aux électrodes :



La membrane utilisée comme séparateur dans une telle pile à combustible doit répondre à des exigences spécifiques et strictes, car ses propriétés physico-chimiques influencent considérablement les performances de la pile. En particulier, des paramètres importants en sont la conductivité protonique et l'imperméabilité au combustible.

Les membranes connues présentent généralement une perméabilité élevée au méthanol, ce qui est préjudiciable aux performances des piles à combustible utilisant ce combustible. En effet, le passage de méthanol à travers la membrane, du côté anodique vers le côté cathodique, provoque une dépolarisation de la cathode et donc une baisse du rendement électrique de la pile. Une augmentation d'épaisseur permettrait certes de réduire la perméabilité au méthanol, mais provoquerait par corollaire une réduction supplémentaire des performances électrochimiques de la membrane.

Des facteurs importants influençant la perméabilité d'une membrane sont la nature de son polymère constitutif, sa fonctionnalisation éventuelle, et sa réticulation éventuelle. La réticulation, tout en réduisant la perméabilité, affecte négativement les propriétés mécaniques de la membrane si elle dépasse environ 10 %. En outre, la nature du polymère constitutif de la membrane et sa fonctionnalisation peuvent influencer la facilité d'y appliquer un revêtement métallique en vue de former les électrodes, ainsi que les propriétés de ce revêtement.

Le document US 4608393 décrit un procédé de fabrication de membranes échangeuses d'ions dans lequel un polymère oléfinique éventuellement fluoré est imprégné d'un mélange de styrène, de chlorométhylstyrène et de divinylbenzène (en l'absence de solvant) et ces composés sont ensuite greffés par copolymérisation, d'abord par irradiation au moyen d'un rayonnement électromagnétique ionisant puis par chauffage en présence d'un initiateur de polymérisation. Finalement, des groupements échangeurs d'ions sont introduits, par exemple par sulfonation. Ce procédé est d'une grande complexité, du fait du grand nombre d'étapes et du grand nombre de réactifs. En outre, ce document ne concerne pas spécifiquement les piles à combustible, ni les problèmes de la conductivité protonique et de l'imperméabilité aux combustibles gazeux, qui leur sont propres. Vu le mode opératoire décrit dans ce document, en outre, il est probable que la membrane obtenue soit relativement fragile sur le plan mécanique (comme en témoigne la nécessité de l'emprisonner entre deux feuilles de polyester pendant son traitement), ce qui la rend inapte à une utilisation dans une pile à combustible industrielle.

On a maintenant trouvé qu'en ajoutant aux groupements conducteurs protoniques d'autres groupements spécifiques, par greffage dans la membrane, on obtient non seulement une réduction de la perméabilité de la membrane au méthanol, mais en outre, de manière surprenante, on augmente simultanément son

activité catalytique, ce qui permet de réduire la quantité de métal catalytique à utiliser par unité de surface des électrodes ou de la membrane, et donc le coût de cette dernière.

De manière plus précise, la présente invention concerne un procédé pour la 5 fabrication d'une membrane échangeuse d'ions, utilisable comme séparateur dans une pile à combustible, à partir d'un film essentiellement constitué d'au moins un polymère, selon lequel :

- (a) on active le film,
 - (b) on greffe ensuite sur le film activé des groupements styrène et chlorométhyl-10 styrène, mis en solution dans un solvant,
 - (c) on fonctionnalise ensuite les groupements ainsi greffés en procédant à une sulfonation au moyen d'une solution comprenant un agent sulfonant, puis à une hydrolyse au moyen d'une solution basique,
- de façon à former des sites sulfonate sur les groupements styrène, et des sites 15 alcool sur les groupements chlorométhylstyrène.

Le film initialement mis en oeuvre peut être essentiellement constitué d'un ou plusieurs polymères quelconques, pourvu qu'ils présentent des propriétés mécaniques adéquates et se prêtent aux étapes (a), (b) et (c) décrites ci-dessus. De préférence, le film consiste exclusivement en un ou plusieurs tels polymères, 20 c'est-à-dire qu'il ne contient aucun additif ou matière de charge.

Avantageusement, le polymère est un polymère oléfinique fluoré. Les polymères oléfiniques fluorés présentent en effet une bonne résistance chimique et supportent une température d'utilisation élevée. Il s'agit essentiellement des polymères à base de fluorure de vinylidène (VF_2) ou d'autres monomères 25 perfluorés : par exemple le PVDF (homopolymère), le polytétrafluoréthylène (PTFE), les copolymères tétrafluoréthylène-hexafluoropropylène, les copolymères du tétrafluoréthylène avec un ester vinylique perfluoré ($CF(OR)$, dans laquelle R désigne un groupement alkoxyde perfluoré), ou encore le TEFLON® PFA. On préfère que le polymère oléfinique fluoré soit essentiellement constitué d'éthylène 30 et de tétrafluoréthylène (copolymères ETFE), et tout particulièrement de 40 à 60 % d'éthylène et de 60 à 40 % de tétrafluoréthylène.

Un film constitué d'un ou plusieurs de ces polymères peut être fabriqué par tout procédé connu à cette fin, par exemple par calandrage ou par extrusion en filière plate suivie d'une éventuelle étape d'étirage. Les membranes utilisées 35 comme séparateurs dans les piles à combustible ont généralement une épaisseur de l'ordre de 30 à 130 μm .

L'activation (a) vise à permettre le greffage ultérieur de groupements appropriés à la surface du film, qui, comme tout article à base de polymères fluorés, présente intrinsèquement une très faible réactivité. Cette activation comprend avantageusement au moins une étape d'irradiation au moyen d'un rayonnement ionisant, par exemple de rayonnement bêta et/ou gamma, de préférence en présence d'air. Alternativement, l'activation peut être effectuée par voie chimique.

L'activation (a) doit être terminée avant le début du greffage (b). Ces deux étapes peuvent éventuellement être séparées de plusieurs jours ; dans un tel cas, il est avantageux de conserver le film activé à basse température (de préférence à moins de -10 °C), ce qui évite une baisse excessive de la réactivité du film au fil du temps.

Des groupements autres que styrène et chlorométhylstyrène peuvent éventuellement être greffés au film. On peut notamment utiliser, comme comonomère additionnel, des composés contenant au moins une double liaison (polymérisable) et un groupement susceptible d'être sulfoné ultérieurement. Les composés ionisés - tels que les sulfonates - sont exclus, car ils formeraient une barrière électrostatique qui s'opposerait à la poursuite du greffage. A titre d'exemple de comonomère additionnel utilisable, on peut citer le méthacrylate de glycidyle, qui offre l'avantage de conduire à la formation de groupements présentant des propriétés hydrophiles.

Le greffage (b) se déroule généralement en phase liquide, le styrène (dénommé ci-après "St") et le chlorométhylstyrène (dénommé ci-après "CMS") ainsi que le ou les éventuels autres comonomères (dénommés ci-après "X") étant mis en solution dans un solvant adéquat, tel que par exemple l'éthanol, le méthanol ou le diméthylformamide. Le greffage se déroule généralement à une température de 60 à 90 °C et pendant environ 1/2 h à 8 h. Il est avantageux de greffer un poids total de St et de CMS compris entre 25 et 120 % du poids initial du film, et de préférence entre 40 et 60 %. La quantité totale de St et de CMS n'excède de préférence pas 60 % par rapport au volume total de la solution. De très bons résultats sont obtenus lorsque le rapport volumique styrène:chlorométhylstyrène dans la solution de greffage est compris entre 60:40 et 85:15.

Il est avantageux que le film soit partiellement réticulé. A cette fin, il est avantageux que la solution de greffage comprenne en outre de 1 à 15 % en volume d'un ou plusieurs agents de réticulation, tels que par exemple le

divinylbenzène, le triallylisocyanurate, le triallylcyanurate ou un éthylène-glycol-diméthacrylate.

La fonctionnalisation (c) comprend une première étape de sulfonation, et une seconde étape d'hydrolyse.

- 5 La sulfonation n'affecte pas le CMS, mais permet de fixer des radicaux sulfoniques (par ex. SO_2Cl) aux groupements St. Elle consiste à mettre le film greffé en contact avec une solution d'un agent sulfonant tel que l'acide chlorosulfonique, l'acide sulfurique ou l'oléum (mélange d'acide sulfurique et de SO_2), éventuellement dans un solvant approprié, par exemple un solvant 10 organique chloré inerte à la sulfonation tel que le dichloréthane ou le CCl_4 . La concentration de l'agent sulfonant est généralement de 4 à 30 % en volume. Plusieurs agents sulfonants différents peuvent éventuellement être utilisés conjointement. La sulfonation se déroule généralement à une température de 0 à 50 °C. Sa durée est habituellement de 1 à 12 h.
- 15 L'hydrolyse se fait séparément, après la sulfonation. De préférence, le film est lavé (par exemple rincé à l'eau) après la sulfonation et avant l'hydrolyse, de manière à éliminer substantiellement les éventuels résidus d'agent(s) sulfonant(s). L'hydrolyse permet de convertir les radicaux sulfoniques fixés aux groupements St en groupements SO_3^- , et de convertir les radicaux CH_2Cl des groupements 20 CMS en radicaux CH_2OH . La solution basique utilisée peut être obtenue par mise en solution d'un composé basique tel qu'une base ou un sel basique. On préfère utiliser une base, et en particulier l'hydroxyde de sodium (NaOH). Plusieurs composés basiques peuvent éventuellement être utilisés conjointement. Le pH de la solution basique est avantageusement de plus de 9. L'hydrolyse se 25 déroule généralement à une température de 0 à 50 °C. Sa durée est habituellement de 4 à 8 h.

L'invention concerne également une membrane échangeuse d'ions, susceptible d'être obtenue au moyen du procédé décrit ci-dessus.

- Les membranes échangeuses d'ions ainsi obtenues peuvent être utilisées 30 comme séparateurs dans une pile à combustible soit telles quelles, en les emprisonnant entre deux électrodes revêtues d'un métal ou alliage catalytique. Dans une forme de réalisation avantageuse, la membrane selon l'invention porte, sur chaque face, un revêtement métallique constituant une électrode. Ce revêtement peut être obtenu par dépôt, sur chaque face de la membrane, de 35 micro-particules d'un métal ou alliage catalytique. Les métaux ou alliages catalytiques utilisés à cette fin sont bien connus dans ce contexte. Les métaux du

groupe du platine et leurs alliages conviennent bien. Le platine est spécialement avantageux, éventuellement combiné au ruthénium. Les techniques utilisables pour réaliser un tel dépôt de micro-particules catalytiques sont bien connues dans le contexte des piles à combustible ; il peut notamment se faire par précipitation.

5 On a constaté que les membranes préparées conformément à l'invention se prêtent particulièrement bien à un tel dépôt de particules, c'est-à-dire qu'on peut déposer à leur surface une quantité de particules supérieure à celle qui peut être déposée à la surface des membranes connues. On a également constaté qu'à 10 quantités égales de métal catalytique par unité de surface, les propriétés électrochimiques des membranes obtenues conformément à l'invention sont supérieures ; il est donc possible de réduire la quantité de métal catalytique utilisé sans nuire aux propriétés électrochimiques, ce qui est particulièrement intéressant vu le prix extrêmement élevé de tels métaux.

15 A cette fin, un autre objet de la présente invention concerne un procédé de fabrication d'un séparateur pour pile à combustible à partir d'un film essentiellement constitué d'au moins un polymère, dans lequel :

- (a) on convertit le film en une membrane échangeuse d'ions par un procédé conforme à l'invention, tel que décrit ci-dessus, puis
- (b) on métallise chacune des deux faces de la membrane ainsi obtenue.

20 Avantageusement, on métallise la membrane au moyen d'un alliage majoritairement constitué de platine et de ruthénium.

Les séparateurs ainsi obtenus présentent des propriétés très avantageuses, en particulier lorsqu'on les utilise dans des piles à combustibles alimentées par du méthanol. En particulier, ils présentent une bonne résistance mécanique, une 25 bonne conductivité protonique, une faible perméabilité au méthanol et une bonne activité électrochimique. Leur perméabilité au méthanol est notamment inférieure à celle des membranes NAFION® 117 (DU PONT) de même épaisseur.

L'invention concerne également un séparateur pour pile à combustible, susceptible d'être obtenu au moyen du procédé susmentionné.

30 La présente invention permet de fabriquer des piles à combustibles fonctionnant au méthanol présentant une densité d'énergie accrue de près de 70 % par rapport à une pile comparable utilisant des séparateurs à base du polymère NAFION® 117.

A cette fin, un autre objet de la présente invention concerne une pile à combustible comprenant un séparateur tel que décrit ci-dessus, alimentée par un combustible à base d'alcool, et en particulier à base de méthanol.

EXEMPLES

Les exemples suivants illustrent de façon non limitative le procédé de l'invention. Les exemples 2 à 5 sont conformes à l'invention, et les exemples 1R et 6R sont donnés à titre de comparaison.

5 Les exemples 1R à 5 ont été réalisés en utilisant des films de différentes épaisseurs, constitués de PVDF pour les exemples 1R-4, et d'un copolymère ETFE (contenant 50 % en moles d'éthylène) pour l'exemple 5. Les épaisseurs indiquées dans le tableau ci-dessous sont celles des films mis en oeuvre ; l'épaisseur des membranes obtenues au départ de ces films peut être supérieure
 10 d'environ 50 % à ces valeurs. Ces films ont tout d'abord été irradiés par un faisceau d'électrons (10 kGy) en présence d'air. Ils ont ensuite été greffés, dans un réacteur dont l'oxygène avait été préalablement évacué (sous azote), par immersion dans une solution de greffage à environ 70 °C pendant environ 5 h. Cette solution, comprenait, outre un solvant (éthanol), du styrène et généralement
 15 du CMS, en proportions variables (sauf dans l'exemple 1R, où le CMS a été omis). En outre, du divinylbenzène était présent à titre d'agent de réticulation. Les taux de greffage réalisés et les quantités d'agents de réticulation mis en oeuvre sont indiqués dans le tableau ci-dessous.

20 Une sulfonation a ensuite été effectuée au moyen d'une solution à 10 % en volume d'acide chlorosulfonique dans du 1,2-dichloroéthane à température ambiante, pendant 8 h.

Après rinçage à l'eau, les films ont finalement été soumis à une étape d'hydrolyse au moyen d'une solution de NaOH (0,5 N), à 60 °C pendant environ 8 h.

25 A titre de comparaison, l'exemple 6R a été réalisé en utilisant une membrane NAFION® 117, relativement épaisse, comportant des groupements sulfonate ; cette membrane n'a subi aucun greffage et aucune d'étape de sulfonation.

30 Les propriétés électrochimiques des membranes ainsi obtenues ont été mesurées par voltamétrie cyclique après une métallisation, comprenant une étape de dépôt de platine à partir d'une solution de nitrate de platine ($\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$) (10^{-2} M) pendant 40 min. à 25 °C et une étape de réduction pendant 4 h au moyen de NaBH4. La dernière colonne résume qualitativement les propriétés électrochimiques mesurées, en tenant compte à la fois du niveau et de l'évolution dans le temps de l'activité électrochimique des membranes (sur base de courbes 35 potentiostatiques), ainsi que de la tension de seuil pour l'oxydation du méthanol.

Le tableau qui suit résume les conditions opératoires et les résultats

- 8 -

obtenus. La colonne intitulée "P.E2" contient le résultat de la multiplication de la perméabilité par le carré de l'épaisseur, de manière à permettre les comparaisons.

Exemple	Polymeré Epaisseur	Taux de greffage (% poids)	CMS/St	Agent de réticu- lation (%)	Perméabilité au méthanol (M/min/cm ²)	P.E2	Pt déposé (mg/cm ²)	Propriétés électro- chimiques
1R	PVDF 50 µm	40	0/100	1,5	2,6.10 ⁻⁵	0,065	0,25	----
2	idem	33	10/90	1,5	2,2.10 ⁻⁵	0,055	0,36	+
3	idem	29	25/75	1,5	1,4.10 ⁻⁵	0,035	0,5	++++
4	idem	31	50/50	1,5	1,1.10 ⁻⁵	0,028	0,9	++
5	ETFE	35	25/75	5	0,6.10 ⁻⁵	0,015	0,45	+++
6R	NAFION® 117 175 µm				1,3.10 ⁻⁵	0,398	2,07	-

Le meilleur compromis entre l'imperméabilité au méthanol et les propriétés électrochimiques est obtenu pour l'exemple 3.

On constate que le procédé de l'invention permet d'atteindre des perméabilités au méthanol extrêmement réduites, et ce sans recourir à des taux de 5 réticulation élevés ni à des épaisseurs élevées.

On constate également que le procédé de l'invention permet aisément d'obtenir des membranes présentant des performances supérieures à celles des membranes NAFION® 117, dont on remarquera qu'elles étaient cependant revêtues d'une quantité très élevée de platine (voir la colonne "Pt déposé" du 10 tableau).

Ces essais ont révélé que les propriétés électrochimiques des membranes conformes à l'invention sont excellentes, notamment en termes d'électroactivité et de stabilité du courant dans le temps.

- 11 -

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

1 - Procédé pour la fabrication d'une membrane échangeuse d'ions, utilisable comme séparateur dans une pile à combustible, à partir d'un film essentiellement constitué d'au moins un polymère, selon lequel :

- 5 (a) on active le film,
- (b) on greffe ensuite sur le film activé des groupements styrène et chlorométhylstyrène, mis en solution dans un solvant,
- (c) on fonctionnalise ensuite les groupements ainsi greffés en procédant à une sulfonation au moyen d'une solution comprenant un agent sulfonant, puis à 10 une hydrolyse au moyen d'une solution basique,
de façon à former des sites sulfonate sur les groupements styrène, et des sites alcool sur les groupements chlorométhylstyrène.

2 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel le polymère est un polymère oléfinique fluoré.

15 3 - Procédé selon la revendication 2, dans lequel le polymère oléfinique fluoré est essentiellement constitué d'éthylène et de tétrafluoréthylène.

 4 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'activation est réalisée par irradiation au moyen d'un rayonnement ionisant.

20 5 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le rapport volumique styrène:chlorométhylstyrène dans la solution de greffage est compris entre 60:40 et 85:15.

 6 - Procédé de fabrication d'un séparateur pour pile à combustible à partir d'un film essentiellement constitué d'au moins un polymère, dans lequel :

- 25 (a) on convertit le film en une membrane échangeuse d'ions par un procédé conforme à l'une des revendications précédentes, puis
- (b) on métallise chacune des deux faces de la membrane ainsi obtenue.

 7 - Procédé selon la revendication précédente, dans lequel on métallise la membrane au moyen d'un alliage majoritairement constitué de platine et de ruthénium.

30 8 - Membrane échangeuse d'ions, susceptible d'être obtenue au moyen du

- 12 -

procédé selon l'une des revendications 1 à 5.

9 - Séparateur pour pile à combustible, susceptible d'être obtenu au moyen du procédé selon l'une des revendications 6 ou 7.

10 - Pile à combustible comprenant un séparateur selon la revendication 5 précédente, alimentée par un combustible à base d'alcool.



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

Numéro de la demande
nationale

BO 6641
BE 9700517

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
D, Y	US 4 608 393 A (HAMANO TOSHIKATSU) * le document en entier * ---	1-9	C08J5/22 H01M8/10
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 096, no. 010, 31 Octobre 1996 & JP 08 157504 A (ASAHI CHEM IND CO LTD), 18 Juin 1996, * abrégé * ---	1-9	
Y	US 4 959 132 A (FEDKIW JR PETER S) * le document en entier * ---	6-9	
Y	GB 1 013 703 A (COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH ORGANIZATION) * le document en entier * ---	6-9	
Y	WO 96 13073 A (HOECHST AG ;MERTESDORF PETRA (DE); SCHNELLER ARNOLD (DE); WAGENER) * le document en entier * ---	6-9	
Y	US 4 328 086 A (TAKENAKA HIROYASU ET AL) * le document en entier * -----	6-9	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6) C08J H01M
1			
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur	
4 Mars 1998		TARRIDA TORRELL, J	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		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	
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			

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

BO 6641
BE 9700517

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 données à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

04-03-1998

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4608393 A	26-08-86	JP 1691780 C JP 3052778 B JP 60238327 A JP 1691781 C JP 3052777 B JP 60238328 A EP 0222926 A	27-08-92 13-08-91 27-11-85 27-08-92 13-08-91 27-11-85 27-05-87
US 4959132 A	25-09-90	AUCUN	
GB 1013703 A		AUCUN	
WO 9613073 A	02-05-96	DE 4437492 A DE 4447126 A CA 2203104 A EP 0787368 A	25-04-96 04-07-96 02-05-96 06-08-97
US 4328086 A	04-05-82	JP 1278367 C JP 56062545 A JP 60002394 B	29-08-85 28-05-81 21-01-85