



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1011680A3

NUMERO DE DEPOT : 09700443

Classif. Internat. : C08L

Date de délivrance le : 07 Décembre 1999

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

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 21 Mai 1997 à 15H20 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
D-51368 LEVERKUSEN(REPUBLIQUE FEDERALE D'ALLEMAGNE)

représenté(e)(s) par : de KEMMETER François, CABINET BEDE, Place de l'Alma, 3 - B
1200 BRUXELLES.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : MATIERES A MOULER THERMOPLASTIQUES.

INVENTEUR(S) : Köhler Burkhard, Wiesdorfer Platz 10, D-51373 Leverkusen (DE); Tischer Werner, Am Norfbach 9, D-41542 Dormagen (DE); Meyer Rolf-Volker, Walter-Flex-Strasse 11, D-51373 Leverkusen (DE)

PRIORITE(S) 22.05.96 DE DEA19620587

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 07 Décembre 1999
PAR DELEGATION SPECIALE :


L. WUYTS
CONSEILLER

DescriptionMatières à mouler thermoplastiques résilientes

L'invention concerne des matières à mouler thermoplastiques résilientes à base d'un caoutchouc greffé, d'une résine thermoplastique et d'une petite quantité d'un caoutchouc nitrile libre possédant une
5 fonctionnalité acide.

On connaît en principe le mélange de caoutchoucs greffés et de résines thermoplastiques. C'est ainsi que des mélanges de polymères greffés de styrène et
10 d'acrylonitrile sur du polybutadiène avec des copolymères de styrène/acrylonitrile représentent les matières synthétiques connues de type ABS. La plupart du temps, on prépare les polymères greffés qui y sont contenus par polymérisation en émulsion, c'est-à-dire
15 par polymérisation de styrène et d'acrylonitrile monomères en présence du polybutadiène présent sous forme de latex. Les latex de polybutadiène requis à cet égard sont relativement aisés à préparer lorsqu'ils possèdent des particules dont le diamètre moyen est de
20 100 à 250 nm. Pour la préparation de latex possédant des

particules plus grosses, on doit vaincre des difficultés
considérables. Néanmoins, des matières synthétiques
d'ABS à base des latex de polybutadiène aisément
accessibles manifestent des résiliences relativement
5 minimes.

Par conséquent, un besoin existe de préparer des
matières synthétiques du type ABS à partir des latex de
caoutchouc possédant des particules relativement
10 petites, que l'on peut aisément préparer, mais qui
possèdent néanmoins une bonne résilience et une dureté
élevée.

L'invention se base sur le fait que des matières à
15 mouler thermoplastiques à base de caoutchoucs de
copolymères de butadiène-acrylonitrile greffés avec du
styrène et de l'acrylonitrile possèdent une bonne
résilience et une bonne dureté lorsqu'on leur ajoute une
petite quantité d'un caoutchouc nitrile possédant une
20 fonctionnalité acide.

Par conséquent, l'objet de l'invention concerne une
matière thermoplastique constituée

- 25 A) à concurrence de 80 à 99,7% en poids, par une
matière synthétique biphasique constituée
- A.1) à concurrence de 0 à 90% en poids, de
préférence de 10 à 80 parties en poids, de
30 manière particulièrement préférée de 20 à 75
parties en poids, par un co- ou terpolymère
thermoplastique de styrène, d' α -méthylstyrène,
de styrène substitué au noyau, de méthacrylate
de méthyle, d'acrylonitrile, de
35 méthacrylonitrile, d'anhydride maléique, de

maléimide N-substitué, d'acétate de vinyle ou par leurs mélanges et

- 5 A.2) à concurrence de 10 à 100 parties en poids, de préférence de 90 à 20 parties en poids et de manière particulièrement préférée de 25 à 80 parties en poids, par un produit de greffage de
- 10 A.2.1) 5 à 90 parties en poids, de préférence 30 à 80 parties en poids de styrène, d' α -méthylstyrène, de styrène substitué au noyau, de méthacrylate de méthyle, d'acrylonitrile, de méthacrylonitrile, d'anhydride maléique, de maléimide N-substitué, d'acétate de vinyle ou
- 15 de leurs mélanges sur
- A.2.2) 95 à 10 parties en poids, de préférence 70 à 20 parties en poids d'un copolymère de caoutchouc de 70 à 95% en poids de butadiène et de 5 à 30% en poids d'acrylonitrile, possédant un diamètre moyen de particules de
- 20 100 à 250 μm , et
- 25 B) à concurrence de 0,3 à 20% en poids, par un caoutchouc nitrile possédant une fonctionnalité acide.

30 Des produits de greffage préférés dans le sens de l'invention sont des produits de greffage du styrène et de l'acrylonitrile sur des copolymères de polybutadiène-acrylonitrile, dans lesquels en général sont présents dans le mélange des monomères de greffage, du styrène à concurrence de 50 à 90% en poids et de l'acrylonitrile à

35 concurrence de 10 à 50% en poids, le substrat de

- greffage contenant de 5 à 30% en poids d'acrylonitrile. Les produits de greffage contiennent en général des copolymères de polybutadiène-acrylonitrile à concurrence de 10 à 30% en poids sous forme de petites particules.
- 5 En général, le polybutadiène est réticulé. On peut obtenir ces produits de greffage par polymérisation du styrène et de l'acrylonitrile en présence d'un latex de polybutadiène-acrylonitrile. En général, le produit de greffage est déjà un mélange d'un copolymère libre de
- 10 styrène/acrylonitrile et de particules de caoutchouc sur lesquelles le styrène et l'acrylonitrile sont polymérisés par greffage. On peut régler à la valeur désirée la teneur en caoutchouc de ce produit par addition d'un copolymère de styrène-acrylonitrile
- 15 préparés séparément. On désigne ce mélange en l'occurrence par le terme "polymère greffé". Les granulométries du latex de polybutadiène-acrylonitrile s'élèvent de préférence de 100 à 250 nm.
- 20 Des matières synthétiques de type ABS sont connues. Dans Ullmann's Enzyklopädie, volume 19, pages 277 et suivantes, et dans Roempp's Chemielexikon, huitième édition, 1987, volume 2, pages 25 et suivantes, on trouve des préparations résumées.
- 25
- Des caoutchoucs nitrile B) possédant une fonctionnalité acide sont des copolymères constitués, à concurrence de 10 à 50% en poids, par de l'acrylonitrile; à concurrence de 0,5 à 10% en poids, par de l'acide acrylique ou
- 30 méthacrylique ou par de l'acide fumarique ou par de l'acide itaconique ou par de l'acide maléique ou encore par des esters monoalkyliques d'acide maléique, de préférence par de l'acide fumarique ou par de l'acide méthacrylique; et à concurrence de 89,5-40% en poids,
- 35 par du butadiène. Ces copolymères sont également connus.

Un autre objet de l'invention concerne l'utilisation de ces matières thermoplastiques à titre d'additifs pour des polycarbonates aromatiques.

5

Dans le sens de la présente invention, des polycarbonates sont aussi bien des homopolycarbonates que des copolycarbonates; les polycarbonates peuvent être linéaires ou ramifiés, comme il est connu.

10

Dans les polycarbonates appropriés selon l'invention, une partie, jusqu'à concurrence de 80 moles %, de préférence de 20 moles % jusqu'à 50 moles %, des groupes carbonate peuvent être remplacés par des groupes d'esters dicarboxyliques aromatiques. Des polycarbonates de ce type, qui contiennent aussi bien des radicaux acides de l'acide carbonique que des radicaux acides d'acides dicarboxyliques aromatiques dans la chaîne moléculaire, sont désignés par l'expression "polyestercarbonates aromatiques". A cet égard, ils seront repris dans l'expression "polycarbonates aromatiques thermoplastiques".

On peut préparer des polycarbonates aromatiques de manière connue à partir de diphénols, de dérivés de l'acide carbonique, le cas échéant d'agents de rupture de chaînes et, le cas échéant, d'agents de ramification, une partie des dérivés de l'acide carbonique étant remplacée par des acides dicarboxyliques aromatiques ou par des dérivés de ces derniers pour la préparation de polyestercarbonates et, à vrai dire, dans une mesure dans laquelle des unités de structure de carbonates aromatiques doivent être remplacées par des unités de structure d'esters dicarboxyliques aromatiques.

35

Les modalités de la préparation de polycarbonates ont été consignées dans bon nombre de publications depuis une quarantaine d'années. A titre d'exemple, il suffit de mentionner: "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, volume 9, Interscience Publishers, 1964; "Synthesis of Poly(ester Carbonate) Copolymers" dans Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition, volume 18, 75-90 (1980); "Polycarbonates" dans Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, volume 11, seconde édition, 1988, pages 648-718 et "Polycarbonate" dans Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, volume 3/1, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Cellulose-ester, Carl Hanser Verlag 1992, pages 117-299.

15

Les polycarbonates thermoplastiques, y compris les polyester-carbonates aromatiques thermoplastiques, possèdent des poids moléculaires moyens \bar{M}_w (déterminés par la mesure de la viscosité relative à 25°C dans du CH_2Cl_2 et à une concentration de 0,5 g par 100 ml de CH_2Cl_2) de 12 000 à 120 000, de préférence de 18 000 à 80 000, en particulier de 22 000 à 60 000.

Des diphénols appropriés pour la préparation des polycarbonates sont par exemple l'hydroquinone, la résorcine, les dihydroxydiphényles, les bis-(hydroxyphényl)alcanes, les bis-(hydroxyphényl)-cycloalcanes, les bis-(hydroxyphényl)-sulfures, les bis-(hydroxyphényl)-éthers, les bis-(hydroxyphényl)-cétones, les bis-(hydroxyphényl)-sulfones, les bis-(hydroxyphényl)-sulfoxydes, les α, α' -bis-(hydroxyphényl)-diisopropylbenzènes, ainsi que leurs composés alkylés au noyau et halogénés au noyau.

Des diphénols préférés sont le 4,4'-dihydroxydiphényle, le 2,2-bis-(4-hydroxyphényl)-propane, le 2,4-bis-(4-hydroxyphényl)-2-méthylbutane, le 1,1-bis-(4-hydroxyphényl)-p-diisopropylbenzène, le 2,2-bis-(3-méthyl-4-hydroxyphényl)-propane, le 2,2-bis-(3-chloro-4-hydroxyphényl)-propane, le bis-(3,5-diméthyl-4-hydroxyphényl)-méthane, le 2,2-bis-(3,5-diméthyl-4-hydroxyphényl)-propane, la bis-(3,5-diméthyl-4-hydroxyphényl)-sulfone, le 2,4-bis-(3,5-diméthyl-4-hydroxyphényl)-2-méthylbutane, le 1,1-bis-(3,5-diméthyl-4-hydroxyphényl)-p-diisopropylbenzène, le 2,2-bis-(3,5-dichloro-4-hydroxyphényl)-propane, le 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hydroxyphényl)-propane et le 1,1-bis-(4-hydroxyphényl)-3,3,5-triméthylcyclohexane.

Des diphénols particulièrement préférés sont le 2,2-bis-(4-hydroxyphényl)-propane, le 2,2-bis-(3,5-diméthyl-4-hydroxyphényl)-propane, le 2,2-bis-(3,5-dichloro-4-hydroxyphényl)-propane, le 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hydroxyphényl)-propane, le 1,1-bis-(4-hydroxyphényl)-cyclohexane et le 1,1-bis-(4-hydroxyphényl)-3,3,5-triméthylcyclohexane.

Ces diphénols appropriés, ainsi que d'autres sont décrits par exemple dans les brevets US-A-3 028 635, 2 999 835, 3 148 172, 2 991 273, 3 271 367, 4 982 014 et 2 999 846, dans les demandes de brevets allemands 1 570 703, 2 063 050, 2 036 052, 2 211 956 et 3 832 396, dans le brevet français 1 561 518, dans "Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, New York 1964", ainsi que dans les demandes de brevets japonais 62039/1986, 62040/1986 et 105550/1086.

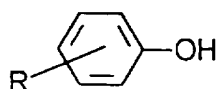
Dans le cas des homopolycarbonates, on met en oeuvre un seul diphénol, tandis que, dans le cas des copolycarbonates, on met en oeuvre plusieurs diphénols.

Des agents de rupture de chaînes appropriés sont aussi bien des monophénols que des acides monocarboxyliques. Des monophénols appropriés sont le phénol lui-même, des
5 alkylphénols tels que les crésol, le p-tert.-butylphénol, le p-n-octylphénol, le p-isooctylphénol, le p-n-nonylphénol et le p-isononylphénol, des phénols halogénés tels que le p-chlorophénol, le 2,4-dichlorophénol, le p-bromophénol et le 2,4,6-
10 tribromophénol.

Des acides monocarboxyliques appropriés sont l'acide benzoïque, des acides alkylbenzoïques et des acides halogénobenzoïques.

15

Des agents de rupture de chaînes préférés sont les phénols répondant à la formule (I)



(I)

20

dans laquelle

R représente un radical alkyle en C₈ et/ou C₉ ramifié ou à chaîne droite.

25

La quantité de l'agent de rupture de chaîne à mettre en oeuvre s'élève de 0,5 mole % à 10 moles % rapportés aux moles des diphenols respectivement mis en oeuvre. L'addition des agents de rupture de chaînes peut avoir
30 lieu avant, pendant ou après la phosgénéation.

Des agents de ramification appropriés sont les composés trifonctionnels ou à fonctionnalité supérieure connus dans la chimie des polycarbonates, en particulier ceux contenant trois groupes OH phénoliques ou plus.

5

Des agents de ramification appropriés sont par exemple la floroglucine, le 4,6-diméthyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphényl)-heptène-2, le 4,6-diméthyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphényl)-heptane, le 1,3,5-tri-(4-hydroxyphényl)-benzène, le 1,1,1-tri-(4-hydroxyphényl)-éthane, le tri-(4-hydroxyphényl)-phénylméthane, le 2,2-bis-[4,4-bis-(4-hydroxyphényl)-cyclohexyl]-propane, le 2,4-bis-(4-hydroxyphénylisopropyl)-phénol, le 2,6-bis-(2-hydroxy-5'-méthylbenzyl)-4-méthylphénol, le 2-(4-hydroxyphényl)-2-(2,4-dihydroxyphényl)-propane, l'ester hexa-(4-(4-hydroxyphénylisopropyl)-phényl)-orthotéréphtalique, le tétra-(4-hydroxyphényl)-méthane, le tétra-(4-(4-hydroxyphénylisopropyl)-phénoxy)-méthane et le 1,4-bis-(4',4''-dihydroxytriphényl)-méthyl)-benzène, ainsi que l'acide 2,4-dihydroxybenzoïque, l'acide trimésique, le chlorure de cyanuryle et le 3,3-bis-(3-méthyl-4-hydroxyphényl)-2-oxo-2,3-dihydroindole.

La quantité des agents de ramification à mettre en oeuvre le cas échéant s'élève de 0,05 mole % à 2 moles % à nouveau rapportés aux moles des diphénoles respectivement mis en oeuvre.

Les agents de ramification peuvent être, soit déposés au préalable avec les diphénoles et les agents de rupture de chaînes dans la phase aqueuse-alcaline, soit ajoutés avant la phosgénéation sous forme dissoute dans un solvant organique.

Toutes ces mesures pour la préparation des polycarbonates sont connues de l'homme de métier.

Des acides dicarboxyliques aromatiques appropriés pour
5 la préparation des polyestercarbonates sont par exemple
l'acide orthophtalique, l'acide téréphtalique, l'acide
isophtalique, l'acide tert.-butylisophtalique, l'acide
3,3'-diphényldicarboxylique, l'acide 4,4'-diphényl-
dicarboxylique, l'acide 4,4'-benzophénonedicarboxylique,
10 l'acide 3,4'-benzophénonedicarboxylique, l'acide 4,4'-
diphénylétherdicarboxylique, l'acide 4,4'-diphényl-
sulfonedicarboxylique, le 2,2-bis-(4-carboxyphényl)-
propane, l'acide triméthyl-3-phénylindane-4,5'-
dicarboxylique.

15

Parmi les acides dicarboxyliques aromatiques, on met en
oeuvre de manière particulièrement préférée l'acide
téréphtalique et/ou l'acide isophtalique.

20 Des dérivés des acides dicarboxyliques sont les
dihalogénures d'acides dicarboxyliques et les esters
dialkyliques d'acides dicarboxyliques, en particulier
les dichlorures d'acides dicarboxyliques et les esters
diméthyliques d'acides dicarboxyliques.

25

L'introduction des groupes carbonate via les groupes
d'esters dicarboxyliques aromatiques est essentiellement
de type stoechiométrique, ainsi que quantitative, de
telle sorte que l'on retrouve le rapport molaire des
30 partenaires réactionnels également dans le
polyester carbonate prêt à l'emploi. L'incorporation des
groupes d'esters dicarboxyliques aromatiques peut avoir
lieu aussi bien de manière statistique que séquencée.

Des modes de préparation préférés des polycarbonates qui doivent être stabilisés conformément à l'invention, y compris des polyestercarbonates, sont le procédé interfacial connu et le procédé connu de trans-
5 estérification en fusion.

Dans le premier cas, le phosgène fait de préférence office de dérivé de l'acide carbonique et, dans le dernier cas, il s'agit de préférence du
10 diphénylcarbonate.

Les matières thermoplastiques peuvent contenir des polycarbonates dans des quantités de 20 à 90% en poids. On les prépare en général par traitement en fusion dans
15 des malaxeurs ou dans des extrudeuses, à des températures de 220°C à 280°C. On peut traiter les mélanges contenant des polycarbonates par extrusion ou par moulage par injection pour obtenir des corps moulés que l'on peut mettre en oeuvre dans le domaine
20 électrique, dans le domaine électronique, dans celui des appareils ménagers ou encore dans le domaine lié à l'automobile.

Exemples

On met en oeuvre, à titre de SAN, un copolymère de styrène/acrylonitrile contenant de l'acrylonitrile à concurrence de 28% en poids et possédant une viscosité spécifique de 60 g/l (5 g/l, DMF 20°C); à titre d'agent de greffage, un copolymère greffé constitué par 40 parties en poids d'un latex NBR possédant une teneur en acrylonitrile de 7% en poids, ainsi qu'un diamètre moyen de particules de 190 nm, faisant office de substrat de greffage avec 60 parties en poids de styrène-acrylonitrile dans le rapport 70:30, faisant office de monomères de greffage, en mélange avec 3,8 parties en poids de NBR possédant une teneur en acrylonitrile de 7% en poids; à titre de caoutchouc nitrile possédant une fonctionnalité acide, un NBR contenant de l'acide fumarique à concurrence de 7% en poids et de l'acrylonitrile à concurrence de 26% en poids, faisant office de comonomères; et à titre d'huile de silicone, un polydiméthylsiloxane possédant une viscosité de 13 centistokes.

Le mélange des composants a lieu dans un malaxeur à 190°C.

25

Exemple de comparaison

On mélange 37 parties en poids d'un agent de greffage, 63 parties en poids de SAN et 0,15 partie en poids d'huile de silicone, ainsi que 3 parties en poids de rutil. La résistance aux chocs s'élève à 40,9 kJ/m², la résistance aux chocs sur bâtons entaillés s'élève à 12,9 kJ/m², la dureté est égale à 104 et la pression de remplissage s'élève à 149 bar.

Exemple 1

On mélange 30 parties en poids d'un agent de greffage,
70 parties en poids de SAN, 0,15 partie en poids d'huile
5 de silicone, 3 parties en poids de caoutchouc nitrile
possédant une fonctionnalité acide et 3 parties en poids
de rutile. La résistance aux chocs s'élève à 113 kJ/m²,
la résistance aux chocs sur bâtons entaillés s'élève à
20,6 kJ/m², la dureté est égale à 113 et la pression de
10 remplissage s'élève à 138 bar.

Ce mélange manifeste, conjointement avec une dureté
supérieure, une résistance améliorée aux chocs, des
propriétés qui manifestent habituellement une tendance
15 opposée. En outre, la pression de remplissage est
inférieure, c'est-à-dire que la fluidité est meilleure.

On obtient les bonnes propriétés de manière surprenante
avec une fraction inférieure d'agent de greffage.
20

Exemple 2

On mélange 30 parties en poids d'un agent de greffage,
70 parties en poids de SAN, 0,5 partie en poids d'huile
25 de silicone, 3 parties en poids de caoutchouc nitrile
possédant une fonctionnalité acide et 3 parties en poids
de rutile. La résistance aux chocs s'élève à 126 kJ/m²,
la résistance aux chocs sur bâtons entaillés s'élève à
21,4 kJ/m², la dureté est égale à 106 et la pression de
30 remplissage s'élève à 144 bar.

Revendication

Matières thermoplastiques constituées

- 5 A) à concurrence de 80 à 99,7% en poids, par une matière synthétique biphasique constituée
- A.1) à concurrence de 0 à 90% en poids, par un co-
ou terpolymère thermoplastique de styrène,
10 d' α -méthylstyrène, de styrène substitué au noyau, de méthacrylate de méthyle, d'acrylonitrile, de méthacrylonitrile, d'anhydride maléique, de maléimide N-substitué, d'acétate de vinyle ou par leurs
15 mélanges et
- A.2) à concurrence de 10 à 100 parties en poids, par un produit de greffage de
- 20 A.2.1) 5 à 90 parties en poids de styrène, d' α -méthylstyrène, de styrène substitué au noyau, de méthacrylate de méthyle, d'acrylonitrile, de méthacrylonitrile, d'anhydride maléique, de maléimide N-substitué, d'acétate de vinyle ou
25 de leurs mélanges sur
- A.2.2) 95 à 10 parties en poids d'un copolymère de caoutchouc de 70 à 95% en poids de butadiène et de 5 à 30% en poids d'acrylonitrile,
30 possédant un diamètre moyen de particules de 100 à 250 μm , et

09700443

15

B) à concurrence de 0,3 à 20% en poids, par un caoutchouc nitrile possédant une fonctionnalité acide.



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

B0 6598
BE 9700443

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.6)
X	EP 0 677 555 A (BAYER AG) 18 octobre 1995 * revendications; exemple 2 *	1	C08L51/04 C08L25/02 //(C08L51/04, 13:00), (C08L25/02, 13:00,51:04)
P,A	EP 0 731 139 A (BAYER AG) 11 septembre 1996 * page 3, ligne 5 - ligne 55; revendications *	1	
A	EP 0 700 971 A (GEN ELECTRIC) 13 mars 1996 * revendications *	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			C08L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
3 février 1999		DE LOS ARCOS, E	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C48)

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

B0 6598
BE 9700443

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.

03-02-1999

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0677555 A	18-10-1995	DE 4421900 A	19-10-1995
		DE 59500280 D	10-07-1997
		ES 2102262 T	16-07-1997
EP 0731139 A	11-09-1996	DE 19508572 A	12-09-1996
		DE 19536377 A	03-04-1997
EP 0700971 A	13-03-1996	CN 1128776 A	14-08-1996
		JP 8199056 A	06-08-1996