

ROYAUME DE BELGIQUE



MINISTRE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

BREVET D'INVENTION

NUMERO DE PUBLICATION : 1002328A3

NUMERO DE DEPOT : 8800874

Classif. Internat.: C08F

Date de délivrance : 11 Décembre 1990

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 27 Juillet 1988 à 15h40
à l' Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : FINA TECHNOLOGY INC.
North Central Expressway 8350, DALLAS TEXAS 75206(ETATS-UNIS D'AMERIQUE)

représenté(e)(s) par : DETRAIT Jean-Claude, FINA RESEARCH S.A. Dept.
BREVETS, Zone Industrielle C - 7181 FELUY.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE CONTINU DE PRODUCTION DE POLYSTYRENE RESISTANT AU CHOC AVEC TRAITEMENT DU COURANT DE RECYCLAGE.

INVENTEUR(S) : Sosa Jose M., P.O.Box 1311, Big Spring, Texas 79721(US); Morris Jeffrey, Berkshire Court 1100, Roanoke, Texas 76262(US)

Priorité(s) 24.12.87 US USA 137889

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 11 Décembre 1990
PAR DELEGATION SPECIALE :


WUYTS L
Directeur

Procédé continu de production de polystyrène résistant
au choc avec traitement du courant de recyclage

La présente invention se rapporte à un procédé de production de polystyrène résistant au choc. Plus particulièrement, la présente invention se rapporte à un procédé continu de production de polystyrène dans lequel on a incorporé des particules discrètes de caoutchouc.

Il est bien connu que les polymères de composés monovinyl aromatiques renforcés avec du caoutchouc, comme le styrène, l'alpha-méthylstyrène, les styrènes substitués sur le noyau, sont utiles dans beaucoup d'applications. Par exemple, les polymères de styrène renforcés au caoutchouc, obtenus par dispersion de particules discrètes de caoutchouc réticulé, comme du polybutadiène, dans la matrice de polymère de styrène, peuvent être utilisés dans beaucoup d'applications, comme les garnitures de réfrigérateur, l'emballage en général, les meubles, les appareils électroménagers et les jouets. Ces polymères renforcés au caoutchouc sont généralement appelés "polystyrène résistant au choc" ou "HIPS".

On sait que l'on produit du HIPS par un procédé discontinu ou procédé en suspension selon lequel on réalise la polymérisation dans un seul réacteur. L'avantage du procédé en discontinu réside dans la facilité avec laquelle on peut régler et contrôler la production de HIPS grâce au fait que l'on utilise un seul réacteur pour tout le procédé de polymérisation. Cependant, le procédé discontinu présente un certain nombre de désavantages inhérents, comme de faibles rendements, de longues périodes d'arrêt, ce qui ne le rend pas pratique pour une utilisation commerciale.

De manière à pallier les inconvénients du procédé discontinu, beaucoup de procédés continus ont été proposés pour la production de HIPS. Ces procédés continus utilisent plusieurs réacteurs disposés en série dans lesquels le degré de polymérisation augmente successivement

d'un réacteur à l'autre. De tels procédés sont décrits dans les brevets US 3,658,946 de Bronstert et al., US 3,243,481 de Ruffing et al., US 4,451,612 de Wang et al. et US 4,567,232 de Echte et al.

Beaucoup de ces brevets décrivant des procédés en continu, suggèrent généralement d'utiliser une zone de dévolatilisation et un circuit de recyclage pour renvoyer les solvants et le monomère qui n'a pas réagi dans l'une des zones de polymérisation. Cependant, le courant de recyclage quittant la zone de dévolatilisation contient une quantité substantielle d'impuretés qui peuvent affecter défavorablement le procédé continu de production de HIPS lorsqu'on les introduit dans une zone de polymérisation. En fait, les antioxydants et/ou les produits de décomposition des antioxydants détruisent l'efficacité de l'initiateur générateur de radicaux libres et inhibent la réaction de polymérisation pour une période de temps non négligeable, parfois même indéfiniment, lorsque le courant de recyclage est introduit dans la zone de polymérisation initiale. De plus, de telles impuretés peuvent donner aux HIPS des caractéristiques physiques non désirables, par exemple en ce qui concerne la coloration.

Aucun de ces brevets ne reconnaît les effets des antioxydants, considérés comme impuretés, dans le courant de recyclage. Aucun de ces brevets non plus ne donne des moyens pour pallier les effets néfastes de ces impuretés dans un procédé continu de production de HIPS.

Le but de la présente invention est de remédier aux inconvénients des procédés connus de production de HIPS en continu. En particulier la présente invention se rapporte à un procédé à flux continu selon lequel on utilise des types spécifiques d'antioxydants pour empêcher l'oxydation indésirable du caoutchouc et du styrène. Plus particulièrement, les antioxydants appropriés dans le procédé de l'invention sont non-volatils et se décomposent de telle sorte qu'ils ne forment pas de sous-produits de décomposition qui soient volatils aux températures utilisées dans le procédé continu de l'invention.

D'autres objets et caractéristiques de la présente invention apparaîtront clairement dans la description ci-après qui fait également appel à des dessins dans lesquels :

- La Figure 1 est une représentation schématique des réacteurs et de l'appareillage utilisé selon un mode d'exécution du procédé de l'invention;
- la Figure 2 est une représentation schématique des réacteurs et de

l'appareillage utilisé selon un autre mode d'exécution du procédé de l'invention;

- la Figure 3 est une analyse thermogravimétrique d'antioxydants cités à titre d'exemples.

Le procédé continu de la présente invention pour produire du polystyrène résistant au choc comprend les étapes qui consistent à :

- polymériser un mélange comprenant au moins un monomère vinylaromatique, un caoutchouc et un antioxydant non volatil dans au moins un réacteur de polymérisation;
- introduire ce mélange dans un préchauffeur, pour le chauffer et produire ainsi un mélange chauffé;
- introduire ce mélange chauffé dans un préchauffeur pour le chauffer et produire ainsi un mélange chauffé;
- introduire ce mélange chauffé dans un dévolatiliseur pour en enlever les composants volatils, et produire ainsi un polystyrène résistant au choc; et
- introduire ces composés volatils comme courant de recyclage dans au moins un réacteur de polymérisation, le procédé étant caractérisé en ce que l'on choisit un antioxydant non volatil parmi ceux montrant une perte de poids inférieure à 1% à 250°C sous azote sous pression atmosphérique.

En se référant aux Figures 1 et 2, on montre une représentation schématique de réacteurs disposés en série et d'appareillage utilisés dans le procédé de l'invention pour la production en continu de HIPS.

On introduit dans le réacteur de polymérisation 10 par la ou les conduites d'alimentation 15, le styrène, le polybutadiène, un initiateur générateur de radicaux libres, un antioxydant et les autres composés comme les solvants, et autres additifs. Les antioxydants peuvent être introduits en plusieurs endroits du système. Comme utilisé dans ce texte, le terme styrène comprend une variété de styrène substitués, par exemple, l'alpha-méthylstyrène, les styrènes substitués sur le noyau comme le para-méthylstyrène, et le para-chlorostyrène, ainsi que le styrène non substitué.

Généralement, le mélange dans le réacteur 10 comprend environ de 85 à 99% en poids de styrène, de 1 à 15% en poids de polybutadiène, de 0,001 à 0,2% en poids d'initiateur générateur de radicaux libres et environ de 0,1 à 6% en poids de composés supplémentaires.

Le réacteur de polymérisation est de préférence un réacteur de type cuve, agité en continu, dans lequel on travaille à un pourcentage en matières solides supérieur au point d'inversion du système polymère. En d'autres termes, dans le réacteur de polymérisation 10, on travaille à un pourcentage en matières solides tel que le système possède une phase continue polystyrène et une phase discontinue de gouttelettes dispersées de caoutchouc, ou encore de préférence les gouttelettes sont un mélange de polystyrène et de caoutchouc. Le réacteur de polymérisation 10 est de préférence maintenu à 120 à 135°C et sous une pression d'environ 0,05 MPa.

De préférence, l'appareillage utilisé dans la présente invention comprend en plus un réacteur supplémentaire 11 de polymérisation, dans lequel on travaille dans des conditions de pré-inversion, c'est-à-dire que la phase continue est une solution styrène-caoutchouc et la phase discontinue est constituée de polystyrène. Ce réacteur de pré-inversion 11 est situé directement avant le réacteur de polymérisation 10, de telle sorte que le styrène, le polybutadiène, l'initiateur générateur de radicaux libres et les autres composés soient introduits dans le réacteur 11 de pré-inversion et que le mélange sortant du réacteur de préinversion soit alors introduit dans le réacteur de polymérisation 10. Le réacteur de pré-inversion est de préférence de type "cuve", agité en continu. On ajoute l'antioxydant dans le système de préférence après le réacteur de pré-inversion, par exemple dans le réacteur à flux linéaire, comme discuté ci-dessous.

Le courant de sortie du réacteur de polymérisation 10 est introduit dans un autre réacteur de polymérisation par la conduite 25 et on réalise dans ce réacteur l'étape de post-inversion. De préférence, ce réacteur de polymérisation est un réacteur à flux linéaire, tel qu'un réacteur à écoulement avec effet bouchon, mais il peut également être un réacteur de type "tour" ou d'un autre type connu. Sur la Figure 1, on montre un seul réacteur 20 à flux linéaire; à la Figure 2, on montre deux réacteurs 21 et 22 à flux linéaire; on peut connecter encore d'autres réacteurs à flux linéaire en série, avec augmentation successive du degré de polymérisation en passant d'un réacteur au suivant. On augmente graduellement la température et la pression du flux lorsqu'il traverse le réacteur à flux linéaire. Le courant de sortie du ou des réacteurs 20 (21 et 22) est dirigé d'abord

vers un préchauffeur 30 à une température comprise entre 155 et 165°C, et à une pression de moins de 0,3 MPa et ensuite vers un dévolatiliseur 40 conventionnel dans lequel la température monte à environ 235°C sous un vide de 1,3 à 5,3 kPa, via les conduites 35 et 45 respectivement. On enlève le polystyrène résistant au choc ainsi formé du dévolatiliseur 40 par la conduite 55 et on le dirige vers une unité usuelle de granulation (non représentée) ou autre analogue.

Le monomère de styrène qui n'a pas réagi ainsi que les autres composés volatils résiduels quittent le dévolatiliseur 40 par la conduite 65 comme courant de recyclage. On le recycle de préférence dans le système, optionnellement après traitement dans le dispositif 50, notamment au réacteur de polymérisation 10 par la conduite 75, comme décrit à la Figure 1. Cependant, à la Figure 2, on montre qu'à côté du recyclage normal qui est réintroduit dans le système au réacteur de polymérisation 10 via la conduite 77, le courant de recyclage peut alternativement être recyclé dans le système au réacteur de pré-inversion 11 ou au réacteur à flux linéaire 21 via les conduites 76 et 78 respectivement. Le courant de recyclage contient une variété d'impuretés. Les impuretés importantes dans le courant de recyclage peuvent être classées en produits de réaction entre les espèces nécessairement présentes dans le courant de recyclage, comme le styrène monomère et l'antioxydant, et les impuretés provenant du caoutchouc, et finalement les espèces non désirées dans le système, comme l'oxygène. Bien que certaines impuretés du courant de recyclage soient inoffensives, on a trouvé d'une manière inattendue que certaines impuretés dans le courant de recyclage avaient un effet néfaste sur le procédé de polymérisation ou sur le HIPS résultant, lorsque le courant de recyclage est introduit dans le système.

Selon le procédé continu de la présente invention, on initie la réaction de polymérisation du styrène monomère par la décomposition d'un initiateur générateur de radicaux libres. Les radicaux d'initiation de la réaction de polymérisation sont générés par la décomposition de l'initiateur générateur de radicaux libres en un ou plusieurs radicaux primaires. Le radical primaire réagit ensuite avec le styrène monomère pour initier la polymérisation.

Typiquement, l'initiateur générateur de radicaux libres est introduit dans le premier réacteur de polymérisation 10, qui est maintenu dans des conditions telles que l'initiateur générateur de

radicaux libres se décompose; il peut également être introduit dans le réacteur de pré-inversion 11 ou dans le réacteur à flux linéaire 21. L'initiateur générateur de radicaux libres peut être alternativement choisi de manière telle qu'il ne se décomposera pas dans le premier réacteur de polymérisation 10, mais bien dans les conditions maintenues dans un des réacteurs ultérieurs de polymérisation. Dans ce cas, la polymérisation du styrène monomère dans le réacteur de polymérisation 10 sera initiée thermiquement. On peut également utiliser une combinaison de deux ou plusieurs initiateurs à radicaux libres de telle sorte que l'un se décompose dans le réacteur de polymérisation 10 et un autre dans le réacteur à flux linéaire 20 (21, 22).

On a trouvé que les antioxydants volatils et les sous-produits de décomposition des antioxydants réagissent avec les initiateurs avec pour résultat d'inhiber la polymérisation du styrène. On croit que ces antioxydants volatils ainsi que les sous-produits de décomposition affectent défavorablement l'efficacité des initiateurs à radicaux libres en piégeant les radicaux libres produits par décomposition de l'initiateur générateur de radicaux libres. Par conséquent, les antioxydants volatils et/ou les sous-produits de décomposition des antioxydants diminuent la quantité de radicaux libres disponibles pour initier la polymérisation des monomères de styrène et diminuent l'efficacité de l'initiateur générateur de radicaux libres.

Le butyl hydroxy toluène (BHT) est un exemple d'antioxydant volatil ayant un effet défavorable. Le fait de reconnaître que le BHT présent dans le courant de recyclage inhibe la polymérisation du styrène en présence d'un initiateur générateur de radicaux libres, est particulièrement significatif parce que le BHT est l'un des antioxydants les plus communément utilisés dans les procédés continus de production de HIPS.

Selon le procédé de la présente invention, on peut éviter les effets défavorables des antioxydants volatils comme le BHT en choisissant soigneusement l'antioxydant. Les antioxydants appropriés sont ceux qui sont non volatils aux températures et pression, dont la température du dévolatiliseur, auxquelles on travaille dans le procédé de production de HIPS. Les antioxydants utiles et leurs sous-produits de décomposition sont non-volatils et par conséquent sont éliminés du système avec le HIPS produit. Les antioxydants non-volatils et les sous-produits ne font pas partie du courant de recyclage et

l'accumulation indésirable d'antioxydant dans le système polymère peut ainsi être évitée. Puisque l'antioxydant et les sous-produits ne sont pas recyclés aux réacteurs de polymérisation au moyen du courant de recyclage, les sous-produits et antioxydants résiduels ne sont pas présents pour réagir avec l'initiateur générateur de radicaux libres et le désactiver, et dès lors ne fonctionnent pas comme terminateur de chaîne pour la réaction de polymérisation du styrène.

L'antioxydant non-volatil spécifique sera déterminé par les paramètres du procédé désiré tels que la vitesse de réaction, le degré de polymérisation, les températures au réacteur, le degré de greffage, et autres analogues. La quantité d'antioxydant non-volatil à utiliser est comprise entre 0,05 et 0,15% en poids, basé sur la teneur totale du système polymère. L'antioxydant doit être non-volatil à des températures d'au moins environ 235°C sous un vide de 1,3 à 5,3 kPa.

Il apparaîtra évident à l'homme de métier que la volatilité d'un composé chimique est une mesure de son habileté à sublimer ou à se vaporiser à des températures et pressions données. En général, des composés à haut poids moléculaire et fortement polaires, se volatilisent à des températures plus élevées. Par exemple, le BHT avec un poids moléculaire de 220 et un point de fusion d'environ 69-70°C aura une tension de vapeur d'environ 8 kPa à 300°C et d'environ 75 kPa à 350°C, tandis que l'octadécyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-hydrocinnamate, avec un poids moléculaire d'environ 531 et un point de fusion d'environ 49-54°C, aura une tension de vapeur d'environ 530 Pa à 250°C et de 4 kPa à 300°C.

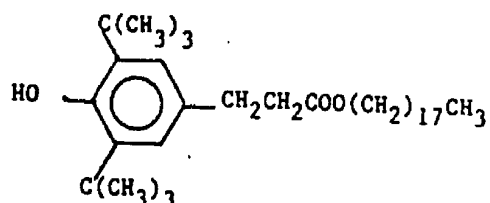
L'homme de l'art peut aisément déterminer la perte de poids d'un antioxydant pour déterminer la quantité d'antioxydant qui restera dans le produit final, en fonction de la température et de la pression, comme indiqué à la Figure 3, en mesurant le pourcentage d'un échantillon restant lorsque la température augmente à une vitesse de 10°C/min. dans l'azote, à pression atmosphérique. Dans la Figure 3a, la courbe 80 représente le BHT, la courbe 81 représente le 2,2'-méthylènebis-(4 méthyle-6-tert-butylphénol) (MBMBP), la courbe 82 représente l'octadécyl-1,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-cinnamate, la courbe 83 représente le 2,4-bis-(n-octylthio)-6-(4-hydroxy-3,5-di-tert-butylanilo)1,3,5-triazine, et la courbe 84 représente le tetrakis (méthylène-3-(3,5-ditert-butyl-4-hydroxyphenylpropionate)-méthane.

Dans la pratique, on peut exprimer la volatilité en termes de

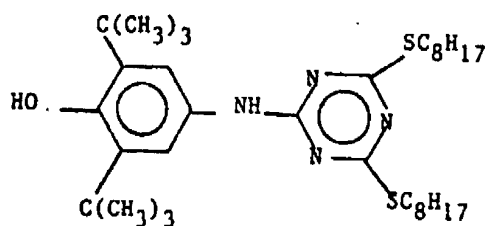
perte de poids. De préférence, les antioxydants perdront moins de 1,0% et de préférence moins de 0,1% de leur poids à 250°C dans l'azote, à pression atmosphérique. Le choix des antioxydants pour des applications données dépend des températures et pressions du procédé, et aussi bien d'autres facteurs comme la coloration, la solubilité, le coût et la disponibilité.

L'homme de métier a à sa disposition de nombreux composés qui peuvent servir comme antioxydants, voir par exemple "Goodyear Chemicals index of Commercial Antioxydants and Antiozonants" 3ème Edition, 1982. Sur base de la description de la présente invention, l'homme de l'art sera capable de choisir les antioxydants appropriés en fonction des antioxydants connus et basés sur les paramètres de volatilité et sans pour cela avoir recours à de l'expérimentation.

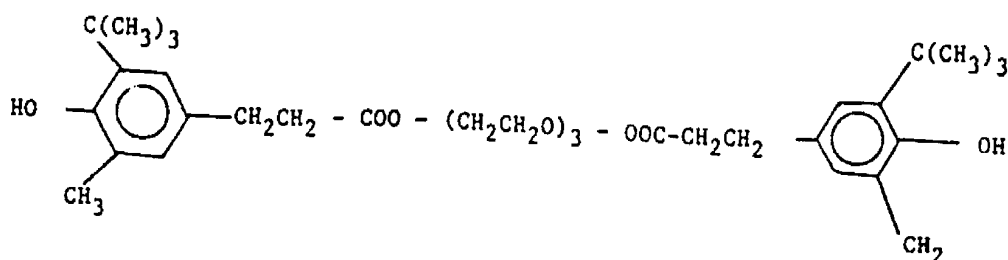
Des exemples d'antioxydants appropriés au présent procédé incluent l'octadécyle-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-hydrocinnamate



le 2,4-bis(n-octylthio)-6-(4-hydroxy-3,5-di-tert-butylanilino)-1,3,5-triazine :



et le triéthylène glycol-bis(3-(3'-tert-butyl-4'-hydroxy-5'-méthylphényl)propionate) :



Revendications :

1. Procédé continu de production de polystyrène résistant au choc comprenant les étapes qui consistent à :
 - polymériser un mélange comprenant au moins un monomère vinylaromatique, un caoutchouc et un antioxydant non-volatil dans au moins un réacteur de polymérisation;
 - introduire ce mélange dans un préchauffeur pour le chauffer et produire ainsi un mélange chauffé;
 - introduire ce mélange chauffé dans un dévolatiliseur pour en enlever les composants volatils, et produire ainsi un polystyrène résistant au choc; et
 - introduire ces composés volatils comme courant de recyclage dans au moins un réacteur de polymérisation;caractérisé en ce que l'on choisit un antioxydant non-volatil parmi ceux montrant une perte de poids inférieure à 1% à 250°C sous azote sous pression atmosphérique.
2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'on choisit l'antioxydant parmi ceux ayant une perte de poids inférieure à 0,1%.
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'il comprend en plus les étapes qui consistent à :
 - polymériser le mélange de monomère vinylaromatique et de caoutchouc dans un premier réacteur de polymérisation jusqu'à un degré supérieur au point d'inversion de ce mélange; et
 - introduire ce mélange dans au moins un second réacteur de polymérisation pour poursuivre la polymérisation du mélange avant de l'introduire dans le préchauffeur.
4. Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que le premier réacteur de polymérisation est du type réacteur cuve agitée en continu.
5. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le second réacteur de polymérisation est un réacteur à flux linéaire.
6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'on introduit ce mélange dans au moins un réacteur à flux linéaire supplémentaire avant de chauffer le mélange dans le préchauffeur.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'on choisit l'antioxydant non-volatil parmi le

2,4-bis(n-octylthio)-6-(4-hydroxy-3,5-di-tert-butylanilino)-1,3,5-triazine et le triéthylène glycol-bis(3-(3'-tert-butyl-4'-hydroxy-5'-méthylphényl)propionate).

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'on utilise l'octadecyle-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate.

9. Procédé de production de polystyrène résistant au choc comprenant les étapes qui consistent à

- introduire au moins un monomère vinylaromatique, un caoutchouc et un antioxydant non-volatil dans le réacteur cuve agité en continu, pour y former un premier mélange;
- polymériser ce premier mélange dans ce premier réacteur jusqu'à un point inférieur au point d'inversion de ce premier mélange;
- introduire ce premier mélange dans un second réacteur cuve agité en continu;
- polymériser ce mélange dans ce second réacteur jusqu'à un point supérieur au point d'inversion de ce mélange et ainsi former un second mélange;
- introduire ce second mélange dans une série d'au moins deux réacteurs à flux linéaire et poursuivre la polymérisation de ce second mélange pour produire un troisième mélange dont le degré de polymérisation s'accroît successivement dans chacun des réacteurs à flux linéaire;
- introduire ce troisième mélange dans un préchauffeur pour le chauffer et former un mélange chauffé;
- introduire ce mélange chauffé dans un dévolatilisateur pour en enlever les composés volatils et produire ainsi un polystyrène résistant au choc; et
- introduire ces composés volatils comme courant de recyclage dans au moins un des réacteurs; et

caractérisé en ce que l'antioxydant non-volatil est choisi pour avoir une perte de poids inférieure à 0,1% à 250°C sous azote et sous pression atmosphérique.

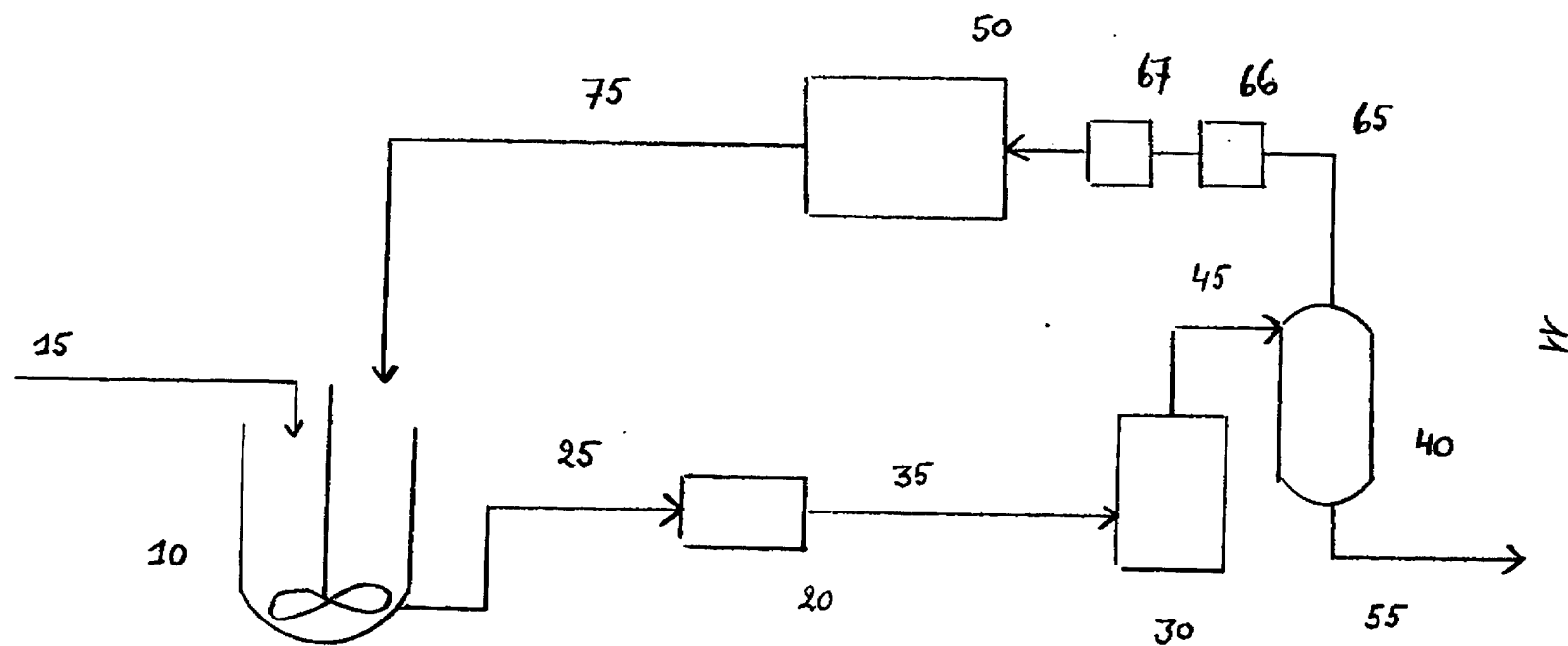


Fig 1

08800074

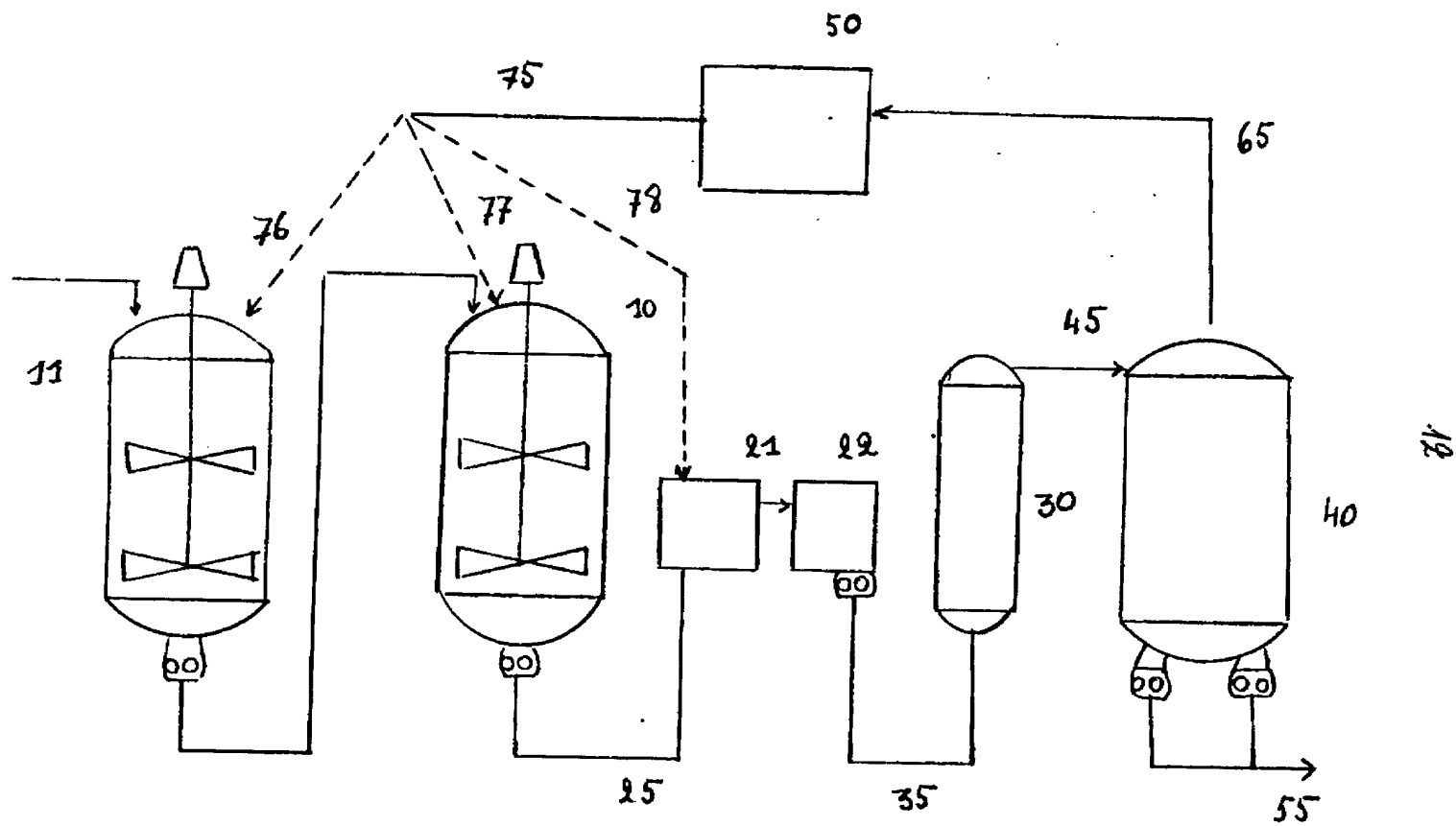


Fig 2

08800274

0874

08200874

13

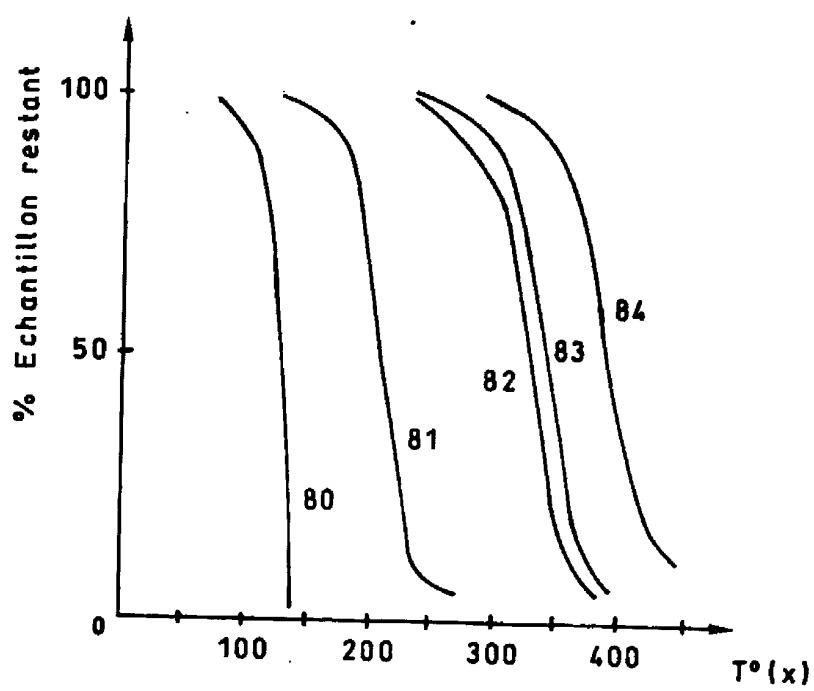


Fig 3



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 8800874
BO 1440

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.4)
Y	EP-A-0 143 500 (DOW CHEMICAL) * Revendications 1-7; pages 12,13, exemple 1 * ---	1-9	C 08 F 279/02 // (C 08 F 279/02 C 08 F 212:08)
Y	EP-A-0 113 066 (BASF) * Revendications 1-3; page 8, exemple 1 * ---	1-9	
Y	EP-A-0 113 067 (BASF) * Revendications 1-3; pages 7,8, exemple 1 * ---	1-9	
A	US-A-3 981 944 (OKAMOTO) * Revendications 1-9 * -----	1-9	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			C 08 F
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur	
22-11-1989		OUDOT R.	
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.**

**BE 8800874
BO 1440**

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 06/12/89
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A- 0143500	05-06-85	NL-A- 8304029	17-06-85
		AU-B- 565023	03-09-87
		AU-A- 3577384	30-05-85
		CA-A- 1233285	23-02-88
		JP-T- 61500497	20-03-86
		WO-A- 8502406	06-06-85
EP-A- 0113066	11-07-84	DE-A- 3245367	14-06-84
EP-A- 0113067	11-07-84	DE-A- 3245293	14-06-84
US-A- 3981944	21-09-76	Aucun	