



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C08F 2/00	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 96/18656 (43) Date de publication internationale: 20 juin 1996 (20.06.96)
--	----	---

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR95/01620

(22) Date de dépôt international: 7 décembre 1995 (07.12.95)

(30) Données relatives à la priorité:
94/15118 15 décembre 1994 (15.12.94) FR(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ELF
ATOCHEM S.A. [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800
Puteaux (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): COLLETTE, Christian
[FR/FR]; 19, rue Vauquelin, F-75005 Paris (FR). GAR-
NIER, Catherine [FR/FR]; 83, rue des Sablons, F-78400
Chatou (FR). GUENEZ, Dominique [FR/FR]; 13, rue de
la Colline, F-57660 Freyousse (FR). TEMBOU NZUDIE,
Denis [CM/FR]; 8, rue Saint-Sauveur, F-21170 Beaumont-
Le-Roger (FR).(74) Mandataire: HAÏCOUR, Philippe; Elf Atochem S.A., Dépt.
Propriété Industrielle, 10, cours Michelet - La Défense, F-
92091 Paris-La Défense Cédex (FR).(81) Etats désignés: CN, JP, US, brevet européen (AT, BE, CH,
DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Publiée

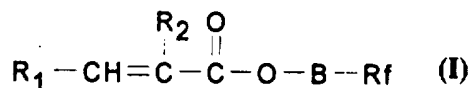
Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: METHOD FOR PREVENTING REACTOR FOULING IN THE SYNTHESIS OF WATER SOLUBLE POLYMERS

(54) Titre: PROCÉDE POUR EVITER L'ENCRASSEMENT DES REACTEURS DE SYNTHÈSE DE POLYMERES HYDROSOL-
UBLES

(57) Abstract

The method of the invention comprises treating the reactor and its impellers by spraying thereon a terpolymer dispersion, of which one comonomer is a fluorocarbon comonomer of general formula (I), wherein R₁, R₂, B and R_f have the meanings given in the disclosure. Compared to conventional methods comprising special coating steps, the method of the invention is advantageously efficient, extremely simple and of very low cost.



(57) Abrégé

Il consiste à traiter le réacteur et ses organes d'agitation par pulvérisation avec une dispersion de terpolymère dont l'un des comonomère est un comonomère fluorocarboné de formule générale (I), dans laquelle R₁, R₂, B et R_f ont les significations données dans la description. Le procédé, comparativement aux mesures traditionnelles comme l'application de revêtements spéciaux, a l'avantage d'une réelle efficacité, d'une grande simplicité et d'un très faible coût.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	GB	Royaume-Uni	MR	Mauritanie
AU	Australie	GE	Géorgie	MW	Malawi
BB	Barbade	GN	Guinée	NE	Niger
BE	Belgique	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	HU	Hongrie	NO	Norvège
BG	Bulgarie	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	IT	Italie	PL	Pologne
BR	Brésil	JP	Japon	PT	Portugal
BY	Bélarus	KE	Kenya	RO	Roumanie
CA	Canada	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CF	République centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KR	République de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	SN	Sénégal
CN	Chine	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LV	Lettonie	TG	Togo
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DE	Allemagne	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
DK	Danemark	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
FR	France			VN	Viet Nam
GA	Gabon				

PROCEDE POUR EVITER L'ENCRASSEMENT DES REACTEURS DE SYNTHESE DE POLYMERES HYDROSOLUBLES

DESCRIPTION

5

DOMAINE TECHNIQUE

L'invention a trait aux équipements pour production de polymères hydrophiles et plus précisément de polymères superabsorbants pour l'eau et les solutions aqueuses. Il s'agit d'éviter l'encollage et l'encroûtage des réacteurs et des outils de
10 synthèse.

Ces inconvénients qui affectent considérablement la productivité et la qualité des produits finaux ont pour cause la formation d'un gel hydraté très adhésif au cours de la polymérisation des monomères de type acrylique à partir de leurs solutions aqueuses. Il se forme des dépôts, tant sur les parois des réacteurs que sur les
15 organes d'agitation et d'homogénéisation des milieux réactionnels, ce qui affecte le rendement général de l'opération, gêne considérablement la récupération du polymère hydrophile, et impose des nettoyages périodiques à fréquence répétée de l'outil de travail.

TECHNIQUE ANTERIEURE

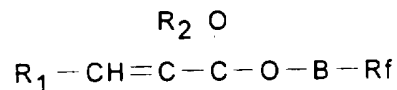
On a pensé pouvoir réduire le pouvoir collant du gel en contrôlant de façon très précise la concentration du monomère dans sa solution aqueuse (JP 02-153906). On a également pensé à travailler dans des matériels en acier électropoli (JP 54-10,387) qui se sont révélés assez peu efficaces en eux-mêmes. On a tenté
25 d'en améliorer le comportement, sans grand succès semble-t-il, par diverses mesures, notamment en maintenant à basse température l'enveloppe du réacteur (JP 03-041104 - EP 0343 919). On a ensuite fait appel à des matériels revêtus d'une résine fluorée (US 4,625,001 ou JP 57-63,305) sur lesquels la quantité de polymère retenue est faible et son adhésion faible, ce qui autorise le nettoyage avec des
30 pistolets basse pression. Les inconvénients de ce procédé sont cependant nombreux. Les revêtements sont à renouveler en moyenne tous les trois mois, et ils nécessitent le démontage complet du réacteur et son envoi chez un sous-traitant équipé. La perte de production (environ 12 jours par an) est très importante et le coût de l'opération élevé. Cette opération se fait dans des fours de taille limitée, ce qui limite en
35 conséquence la taille des réacteurs susceptibles d'un tel traitement. Un autre inconvénient réside dans l'épaisseur non négligeable (quelques centaines de micromètres) du revêtement, ce qui réduit l'efficacité d'échange thermique de la paroi du réacteur.

EXPOSE DE L'INVENTION

On vient maintenant de trouver que la pulvérisation d'un agent anticroûte judicieusement choisi parmi des terpolymères partiellement fluorés à la surface d'un réacteur électropoli, dont le degré de rugosité est inférieur à 4 µm, et sur son dispositif d'agitation permet de combiner les avantages des deux systèmes sans en retenir les inconvénients. L'invention consiste à pulvériser une solution ou suspension aqueuse contenant l'agent anticroûte fluoré sur les surfaces d'un réacteur électropoli et de ses organes d'agitation appelés à se trouver successivement au contact de la suspension inverse de monomères hydrophiles aqueux et de la suspension de gel de polymère. Après séchage, il se forme un film mince (de 1 à 10 nM) de faible énergie de surface à la fois hydrophobe et oléophobe doué d'une faible tension d'adhésion. La durée de vie d'un tel traitement est limitée à des durées de l'ordre d'une semaine et une nouvelle application du produit devra être effectuée dès que l'on constatera une augmentation de l'encollage ou de l'encroûtage. Ce ne sont que de petits inconvénients au regard de la facilité de mise en oeuvre du procédé et de son coût insignifiant.

Le choix de l'agent anticroûte est prépondérant. Selon l'invention, on utilise un terpolymère résultant de la copolymérisation de trois monomères X, Y et Z définis comme suit.

X est un monomère fluorocarboné de formule :

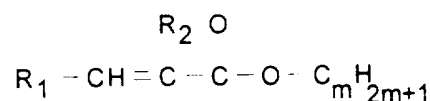


où R₁ et R₂ sont ensembles ou indépendamment H ou CH₃,

où B est un enchaînement bivalent :

-(CH₂-CH₂)_i- avec i prenant des valeurs de 1 à 6, préférentiellement 1 à 3, ou encore un groupe -C₂H₄-SO₂-NR-C₂H₄- dans lequel R est soit CH₃, soit C₂H₅, et où R_f est un reste perfluoré -C_nF_{2n+1}, avec 6 ≤ n ≤ 10,

Y un monomère de formule :

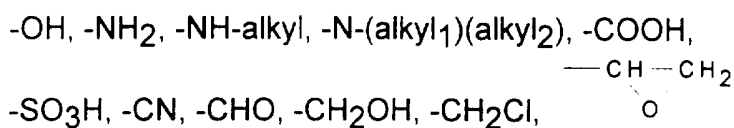


dans laquelle R₁ et R₂ ont la même signification que plus haut, et où C_mH_{2m+1} est un reste aliphatique ou cycloaliphatique dans lequel m peut prendre toutes les valeurs de 1 à 22, de préférence de 12 à 22.

3

Y peut être par exemple et de façon non limitative, le méthacrylate d'éthyl-2-hexyle, l'acrylate ou le méthacrylate de stéaryle, l'acrylate ou le méthacrylate de béhényle.

Z est un monomère possédant une liaison éthylénique et au moins un groupe réactif le rendant susceptible de réagir avec un autre monomère, un autre composé ou sur le substrat lui-même pour établir une réticulation chimique ou une très forte interaction chimique ou physico-chimique. On attribue à ces groupes réactifs une fonction d'adhésion chimique ou physique du dépôt mince sur l'acier électropoli. Ces groupes sont bien connus, ce sont des groupes polaires ou fonctionnels comme :



15 Comme tels, on peut citer le N-méthylolacrylamide, le N-méthylol-méthacrylamide, l'acrylate ou le méthacrylate de 2-hydroxy-3-chloropropyle, l'acrylate ou le méthacrylate d'hydroxy-(C₂-C₄)-alkyle, l'anhydride maléique, l'acrylate ou le méthacrylate de chloro-2-éthyle, le monoacrylate de polyéthylèneglycol (degré de polymérisation de 2 à 40), le monométhacrylate de polyéthylèneglycol (degré de polymérisation de 2 à 40), l'acrylate ou de méthacrylate de dicyclopentényloxéthyle, l'acrylate ou le méthacrylate de glycidyle, l'acrylate ou de méthacrylate de d'éthoxy- ou de méthoxyéthyle, l'acide acrylique, le méthacrylate de t.butylaminoéthyle, le N-(isobutoxyméthyl)acrylamide, le méthylacrylamidoglycolate méthyléther ...

Dans le terpolymère de l'invention, X entre pour 10 à 80% en poids, Y pour 0,1 à 50% et Z pour le complément à 100%.

25 Ces produits sont connus pour leur tendance à se fixer sur les matériaux poreux et c'est en pénétrant au sein de leurs pores et en agissant sur les forces de pénétration capillaire qu'ils provoquent la diminution de leur mouillage par les liquides polaires ou apolaires. Aussi ont-ils été préconisés - US 3,896,035 (3M), US 3,462,296 (Dupont), JP 60-40182 (Asahi Glass) - pour le traitement par imprégnation des textiles, cuir, papier et des matériaux utilisés dans le bâtiment afin de les rendre hydrophobes et oléophobes. Il était loin d'être évident que l'application du traitement à un réacteur inox qui n'est absolument pas poreux conduise au résultat de l'invention. On les obtient par des méthodes de polymérisation connues en soi. On pourra par exemple se reporter pour cela au mode d'obtention indiqué dans le brevet français N°2.175.332. On les met en oeuvre selon l'invention sous forme de suspensions aqueuses.

35

Ces polymères ou copolymères fluorocarbonés utiles pour l'invention confèrent à l'acier inox une tension superficielle critique selon Zisman (voir : Zisman W.A. "Contact Angle, Wettability, and Adhesion" Adv. Chem., Ser. 43, 1-51, 1964) tout au plus égale 23 mN/m, préférentiellement inférieure à 20 nM/m. Cette caractéristique est complétée par des tests en vraie grandeur comme ceux que l'on expose ci-après.

MANIERE DE REALISER L'INVENTION

Procédure de test :

- Installation d'une cuve électropolie. La taille importe peu. Les tailles courantes sont comprises entre 1 et 50 m³. Les exemples se réfèrent à une cuve de 13 m³.

- Pulvérisation sur les parois chaudes du réacteur (60 à 100°C) d'une solution ou suspension diluée (à 0,5-5% en extrait sec) à raison de 0,5 à 50 mg/m², et maintien des parois en température pendant un temps nécessaire au séchage et à l'adhésion du produit pulvérisé (communément de 10 à 60 minutes).

- Venue de polymérisation suivant un procédé de suspension inverse. Dans les exemples, la venue est de 3t de produit.

- En fin de cycle, nettoyage du réacteur à l'aide d'un pistolet à eau haute pression.

On détermine le temps et la pression utile de nettoyage, et on estime par pesée la quantité de produit ayant adhéré aux surfaces du réacteur.

EXEMPLES

Exemple 1 (référence en l'absence de traitement)

En l'absence d'un quelconque traitement de l'inox du réacteur, le lavage doit être effectué avec une tête de lavage tournante, sous une pression extrêmement élevée (250 bars), pendant au moins 20 minutes. La perte de polymère est de 20 à 30 kg.

Exemple 1bis

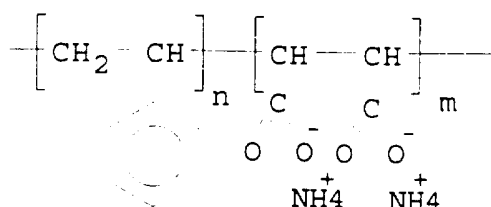
L'ensemble du réacteur a été revêtu d'une résine fluorée du marché, l'Aflon COP de Asahi Glass Co, Ltd qui est un copolymère éthylène / tétrafluoréthylène. L'opération est réalisée en fours spéciaux ; l'épaisseur du revêtement est d'environ 400 µm.

Le lavage peut être effectué au pistolet sous une pression de 40-50 bars. Sa durée est d'environ 10 minutes. La perte de polymère est estimée à 10 kg. Ce résultat serait en soi satisfaisant, si ce n'était, comme on l'a dit plus haut, qu'il nécessite un traitement lourd et coûteux, dont ne peuvent bénéficier que les réacteurs de petite taille, et que l'expérience montre devoir être renouvelé tous les trois mois.

Exemple 2 (contre-exemple)

La procédure d'essai est celle des exemples précédents, mais le réacteur a reçu 2 mg/m² d'un sel de copolymère alterné polystyrène / anhydride maléique de structure suivante :

5



le polymère ayant été pulvérisé sous forme d'une solution aqueuse concentré à 1%.

Les résultats sont sensiblement ceux de l'exemple 1, c'est à dire mauvais. La tension critique de l'inox traité est de 35 mN/m.

Le copolymère utilisé ici est industriellement utilisé dans le traitement de surface du papier pour en augmenter l'hydrophobie. Le contre-exemple apporte une preuve qu'il ne suffit pas pour un agent d'être hydrophobe et d'adhérer au métal pour être performant au sens de la présente invention.

15 Exemple 3 (contre-exemple)

On reproduit l'exemple 2, mais l'agent de traitement est une dispersion aqueuse à 1% d'un copolymère de 60% en poids de méthacrylate d'alcool fluoré $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{C}_8\text{F}_{17}$ de 25% en poids de méthacrylate d'éthyl-2-hexyle et de 15% en poids de méthacrylate de butyle, la quantité de polymère déposé étant

de 1 mg/m². C'est un polymère qui ne comporte pas de comonomère de type Z. La pression nécessaire au nettoyage est maintenant de 100 bars, la durée de nettoyage de 10 minutes et la perte de produit est comparable à celle que l'on observe sur un revêtement Aflon neuf, et trois fois inférieure à celle du réacteur inox nu. Le temps de cycle est inférieur de 1 heure au temps de cycle dans le réacteur revêtu d'Aflon.

La tension critique de l'inox traité est initialement de 17 mN/m. Mais l'effet du traitement disparaît après un jour.

Exemple 4 (contre-exemple)

On reproduit l'exemple 2, mais l'agent de traitement est une dispersion aqueuse à 1% d'une solution dans la N-méthylpyrrolidone d'un copolymère de méthacrylate d'alcool fluoré, méthacrylate de diméthylaminoéthyle et acétate de vinyle, la quantité de polymère déposé étant de 1 mg/m².

La pression nécessaire au nettoyage est maintenant de 100 bars, la durée de nettoyage de 10 minutes et la perte de produit est comparable à celle que l'on observe sur un revêtement Aflon neuf, et trois fois inférieure à celle du réacteur inox nu. Le

35

temps de cycle est inférieur de 1 heure au temps de cycle dans le réacteur revêtu d'Aflon.

La tension critique de l'inox traité est initialement de 19 mN/m. Mais l'effet du traitement disparaît après deux jours.

5 Exemple 5

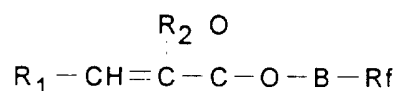
On reproduit l'exemple 2, mais l'agent de traitement est une dispersion aqueuse à 2% d'un copolymère selon l'invention de 60% en poids du méthacrylate d'alcool fluoré de l'exemple 1, de 29% de méthacrylate de stéaryle et de 11% de méthacrylate de chloro-3-hydroxy-2-propyle, la quantité de polymère déposé étant de
10 1 mg/m².

La pression nécessaire au nettoyage est maintenant de 100 bars, la durée de nettoyage de 10 minutes et la perte de produit est comparable à celle que l'on observe sur un revêtement Aflon neuf, et trois fois inférieure à celle du réacteur inox nu. Le temps de cycle est inférieur de 1 heure au temps de cycle dans le réacteur revêtu
15 d'Aflon.

La tension critique de l'inox traité est initialement de 14 mN/m. Ici, l'effet du traitement se fait encore ressentir favorablement après une semaine.

REVENDEICATIONS

1. Dans un procédé pour la production de polymères superabsorbants pour l'eau et les solutions aqueuses par polymérisation en suspension inverse de monomères acryliques, au cours duquel le réacteur réalisé, ainsi que ses organes d'agitation, en acier inoxydable électropoli se trouve successivement au contact de la suspension inverse de monomères hydrophiles aqueux, puis de la suspension de gel de polymère, un perfectionnement caractérisé en ce que le réacteur et ses organes d'agitation sont traités par application d'une solution ou dispersion aqueuse d'un copolymère fluorocarboné résultant de la copolymérisation :
- de 10 à 80% en poids de monomère fluoré de formule générale

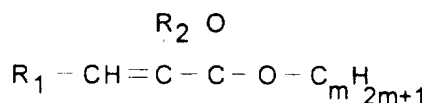


- dans laquelle R₁ et R₂ sont ensemble ou indépendamment H ou CH₃, où B est un enchaînement bivalent

-(CH₂-CH₂)_i- avec i prenant des valeurs de 1 à 6, préférentiellement 1 à 3, ou encore

- un groupe -C₂H₄-SO₂-NR-C₂H₄- dans lequel R est soit CH₃ soit C₂H₅,
 et où R_f est un reste perfluoré -C_nF_{2n+1}, avec 6 ≤ n ≤ 10,
 et R_f est un reste perfluoré -C_nF_{2n+1}, avec 6 ≤ n ≤ 10,

de 0,1 à 50% en poids de monomère de type acrylate d'alkyle de formule générale



- dans laquelle R₁ et R₂ ont la même signification que plus haut, et où C_mH_{2m+1} est un reste aliphatique ou cycloaliphatique dans lequel m peut prendre toutes les valeurs de 1 à 22, de préférence de 12 à 22, et

- du complément à 100% en poids d'un monomère éthylénique comportant au moins un groupe réactif susceptible d'une très forte interaction chimique ou physico-chimique avec un substrat métallique.

2. Traitement d'un réacteur en acier inox électropoli selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comporte

- la pulvérisation sur les parois chaudes du réacteur d'une solution ou suspension diluée du copolymère fluorocarboné,

- maintien des parois en température pendant un temps nécessaire au séchage et à l'adhésion du produit pulvérisé.

3. Traitement selon l'une ou l'autre des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la quantité de copolymère fluorocarboné déposé est comprise entre 0,5 à 50 mg/m².

4. Traitement selon l'une ou l'autre des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le copolymère fluorocarboné est un copolymère du méthacrylate d'alcool fluoré $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{C}_8\text{F}_{17}$, de méthacrylate de stéaryle et de méthacrylate de chloro-3-hydroxy-2-propyle.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC1/FR 95/01620

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08F2/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB,A,2 206 819 (CROWN DECORATIVE PROD. LTD.) 18 January 1989 ---	1
A	US,A,4 258 157 (P.HONG) 24 March 1981 ---	1
A	US,A,4 625 001 (T.SUBAKIMOTO ET AL.) 25 November 1986 cited in the application -----	1

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 March 1996

Date of mailing of the international search report

21.03.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Glikman, J-F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/FR 95/01620

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB-A-2206819	18-01-89	CN-B- 1026002	28-09-94
		DE-D- 3884539	04-11-93
		DE-T- 3884539	17-03-94
		EP-A, B 0307074	15-03-89
		ES-T- 2059522	16-11-94
		US-A- 4957982	18-09-90
US-A-4258157	24-03-81	AU-B- 534268	12-01-84
		AU-B- 5530980	18-09-80
		CA-A- 1136344	23-11-82
		JP-A- 55125103	26-09-80
US-A-4625001	25-11-86	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem Internationale No
PCi/FR 95/01620

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 6 C08F2/00		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 6 C08F		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	GB,A,2 206 819 (CROWN DECORATIVE PROD. LTD.) 18 Janvier 1989 ---	1
A	US,A,4 258 157 (P.HONG) 24 Mars 1981 ---	1
A	US,A,4 625 001 (T.TSUBAKIMOTO ET AL.) 25 Novembre 1986 cité dans la demande -----	1
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		
<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
A document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent	*T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention	
E document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date	*X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément	
L document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)	*Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier	
O document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens	*&* document qui fait partie de la même famille de brevets	
P document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">13 Mars 1996</div>	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">2 1. 03. 96</div>	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Europeen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Glikman, J-F</div>	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem Internationale No
PCI/FR 95/01620

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB-A-2206819	18-01-89	CN-B- 1026002	28-09-94
		DE-D- 3884539	04-11-93
		DE-T- 3884539	17-03-94
		EP-A, B 0307074	15-03-89
		ES-T- 2059522	16-11-94
		US-A- 4957982	18-09-90
US-A-4258157	24-03-81	AU-B- 534268	12-01-84
		AU-B- 5530980	18-09-80
		CA-A- 1136344	23-11-82
		JP-A- 55125103	26-09-80
US-A-4625001	25-11-86	AUCUN	