

⑲ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

⑪ N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 828 204

⑳ N° d'enregistrement national : **01 10306**

⑤① Int Cl⁷ : C 09 D 11/10

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 01.08.01.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la demande : 07.02.03 Bulletin 03/06.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦① Demandeur(s) : *ARMOR Société anonyme* — FR.

⑦② Inventeur(s) : JEGO ELODIE, PERISSE DENIS et COCAGNE PIERRE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : CABINET LOYER.

⑤④ ENCRE PIGMENTAIRE LIQUIDE A VISCOSITE STABLE POUR IMPRESSION PAR JET D'ENCRE.

⑤⑦ L'invention concerne une encre pigmentaire liquide pour impression par jet d'encre présentant une viscosité inférieure ou égale à environ 20 mPa. s à 25° C stable dans le temps, constituée d'un pigment en suspension dans un véhicule réticulable par ultra-violet en présence d'un photoinitiateur, ledit véhicule comprenant au moins un glycidyl-éther et/ ou un diglycidyl-éther et au moins deux (méth) acrylates différents, et éventuellement un vinyl éther et/ ou un divinyl-éther. De préférence, elle ne renferme pas de solvant volatil, ni d'eau.

FR 2 828 204 - A1



La présente invention concerne le domaine des encres pigmentaires liquides, notamment celles destinées à l'impression par jet d'encre.

De telles encres sont constituées d'un pigment, noir ou de couleur, qui est en suspension dans un véhicule (ou liant). Ce véhicule comprend généralement au moins un composé oxydable ou réticulable, c'est-à-dire capable de polymériser en se solidifiant, par exposition à l'air ou aux rayonnements ultra-violet, et un solvant volatil, organique ou aqueux. Le rôle du solvant est de conférer à la composition d'encre la fluidité ou viscosité nécessaire pour être facilement "éjectée" de la buse de la tête d'impression, et également d'éviter, lors des arrêts, que l'encre ne prenne en masse en colmatant les canaux de la buse.

Après l'impression, c'est à dire le dépôt de l'encre à la surface d'un support, le solvant doit être éliminé par évaporation et/ou pénétration dans ledit support si celui-ci est plus ou moins poreux. Ce séchage doit être rapide, ce qui implique soit la présence d'une faible quantité de solvant dans la composition d'encre, soit une grande volatilité de ce dernier.

Mais la présence de solvants organiques volatils pose des problèmes de pollution de l'environnement et de toxicité.

C'est pourquoi des compositions d'encres pour impression par jet d'encre dans lesquelles le solvant volatil a été en partie remplacé par de l'eau ont été récemment mises au point. Le brevet japonais JP07041712 décrit une préparation d'encre de ce type, préparée par dispersion dans l'eau d'un composé réticulable aux UV, tel qu'un monomère (méth)acrylique.

Cependant de telles encres présentent l'inconvénient de renfermer une grande quantité d'eau qu'il faut ensuite aussi évaporer, ce qui pose des difficultés importantes, à cause de la chaleur latente de vaporisation élevée de l'eau. Toutes les difficultés évoquées ci-dessus sont en outre accentuées dans les cas où la surface d'impression est importante (par exemple si la surface atteint plusieurs mètres carrés).

Le but de la présente invention est donc de pallier l'ensemble de ces inconvénients en proposant une encre possédant la fluidité nécessaire au moment de l'éjection de la tête d'impression et ne risquant pas de colmater les canaux de la buse d'éjection lors des interruptions ou des arrêts prolongés. La composition de cette encre doit renfermer une quantité la plus réduite possible (inférieure à environ 5 %), de

solvant à évaporer (ni organique volatil, ni aqueux) voire aucun, et être compatible avec les technologies actuelles de l'impression par jet d'encre, pour un fonctionnement à température ambiante, notamment dans les cas où il n'est pas prévu, ni possible, de chauffer la tête d'impression elle-même.

5 Après fabrication, l'encre est souvent stockée plusieurs semaines, voire plusieurs mois, avant utilisation. Il est alors fréquent de noter une augmentation considérable de la viscosité de l'encre qui peut être multipliée par 3, 4 ou 10 et même aller jusqu'à la prise en masse de l'encre, qui est alors inutilisable.

10 Un autre but de la présente invention est de proposer une encre stable dans le temps, principalement durant le stockage, la dispersion restant parfaitement homogène, sans aucune sédimentation des particules de pigment, ni polymérisation, c'est-à-dire sans augmentation notable de la viscosité (à savoir une augmentation de l'ordre de 10-15 % maximum sur une plage de températures allant de 5 à 45°C environ).

15 Ces buts sont atteints par l'encre pigmentaire liquide, de préférence sans solvant organique volatil, ni eau, selon la présente invention présentant une viscosité inférieure ou égale à environ 20 mPa.s à 25° C stable dans le temps, constituée d'un pigment en suspension dans un véhicule réticulable par ultra-violet en présence d'un photoinitiateur, ledit véhicule comprenant au moins un glycidyléther et/ou un diglycidyléther et au moins deux (méth)acrylates différents.

20 Ainsi, grâce à la composition d'encre pigmentaire liquide selon la présente invention, la polymérisation des monomères ou oligomères constituant le véhicule n'a pas lieu dans les canaux étroits de la buse d'éjection de l'encre, la réticulation ne se produit qu'après l'impression, lorsqu'ils sont effectivement exposés aux rayonnements ultra-violet.

25 Si aucun solvant n'est présent, il n'y a pas d'étape de séchage, ni de problèmes vis à vis de l'environnement. Ici le (di)glycidyléther joue le rôle d'un diluant réactif, c'est-à-dire qu'il participe à la réaction de polymérisation dudit véhicule de l'encre. De faible viscosité, il permet d'abaisser la viscosité générale de l'encre. En outre, les (di)glycidyléthers présentent un bon pouvoir solvant de la résine (généralement vinylique) enrobant le pigment.

30

La présence éventuelle d'un (di)vinyléther dans la composition selon l'invention permet également d'abaisser la viscosité de l'encre. Le (di)vinyléther possède, comme le

(di)glycidyléther un bon pouvoir diluant, ainsi qu'une bonne réactivité lors de la polymérisation qui doit être quasi instantanée à la sortie de la buse d'éjection.

Les (méth)acrylates, et en particulier l'oligomère acrylate sont des résines très réactives.

5 Le mélange de ces trois (ou quatre) constituants permet de concilier une faible viscosité de l'encre avec la nécessité d'une grande réactivité, ce dernier critère étant notamment caractérisé par un temps de "séchage" (ou plutôt polymérisation) très court.

En outre, de telles encres présentent une résistance au frottement importante, c'est-à-dire qu'elles résistent au passage par exemple d'un doigt ou d'un ongle à leur
10 surface.

De manière avantageuse, l'encre renferme de 2 à 42 % environ en poids de (di)glycidyléther (de préférence de 2 à 25 %), et éventuellement de jusqu'à 29 % environ en poids de (di)vinyléther.

Le (di)glycidyléther est avantageusement choisi parmi un glycidyléther
15 monofonctionnel aliphatique en C₄ à C₁₅ ou aromatique, un (di)glycidyléther difonctionnel aliphatique en C₄ à C₁₅ ou cycloaliphatique, les (di)glycidyléthers préférés étant choisis parmi le phényl glycidyléther, l'o-crésyl glycidyléther, l'éthylèneglycol diglycidyléther, le 1,4-butane diglycidyléther, le 1,6-hexane diglycidyléther, le néopentylglycol diglycidyléther, le polypropylène glycol diglycidyléther, le
20 polytétrahydrofurane diglycidyléther, le cyclohexane diméthanol diglycidyléther, le nbutyl glycidyléther, le 2-éthylhexyl glycidyléther, un glycidyléther d'alkyle en C₁₂₋₁₅, ou un mélange de ceux-ci.

Le (di)vinyléther peut être choisi parmi le diéthylène glycol divinyléther, le triéthylène glycol divinyléther, le dodécyl vinyléther, le 1,4-cyclohexane diméthanol
25 divinyléther, l'hydroxy butyl vinyléther, ou un mélange de ceux-ci.

L'un des (méth)acrylates peut avantageusement être un monomère di(méth)acrylate difonctionnel, en proportion de 10 à 50 % environ en poids de l'encre.

Le di(méth)acrylate est avantageusement choisi parmi le dipropylène glycol diacrylate, l'hexanediol diacrylate, l'hexanediol diméthacrylate, le tétraéthylène glycol
30 diacrylate, le tripropylène glycol diacrylate, le butanediol diacrylate, le polyéthylène glycol diacrylate, le triéthylène glycol diméthacrylate, ou un mélange de ceux-ci.

Le second (méth)acrylate est par exemple un oligomère acrylate polyfonctionnel en proportion de 5 à 25 % environ en poids de l'encre. De préférence, cet oligomère acrylate est un oligomère d'uréthane(méth)acrylate, d'amine-acrylate, d'acrylate aliphatique, d'époxyacrylate, un polyéther acrylate, un polyester acrylate, ou un mélange
5 de ceux-ci.

Le pigment est généralement présent sous la forme d'une préparation pigmentaire, par exemple comprenant une "enveloppe" à base de résine vinylique, et représente approximativement de 2 à 10 % en poids de l'encre.

Pour initier la réaction de polymérisation des constituants du véhicule de l'encre, cette dernière renferme avantageusement de 1 à 15 % environ en poids de
10 photoinitiateur, de préférence de 4 à 10 % en poids.

De manière préférée, l'encre selon l'invention renferme un mélange de photoinitiateurs et photoactivateurs comprenant des dérivés de la benzophénone, de la thioxanthone et/ou de l'acide amino-benzoïque.

Le dérivé de la thioxanthone peut par exemple être choisi parmi
15 l'isopropylthioxanthone, la 1-chloro-4-propoxythioxanthone, la 2-chlorothioxanthone et la 2,4-diéthylthioxanthone, et le dérivé de l'acide aminobenzoïque choisi parmi l'éthyl-4 diméthylaminobenzoate, le 2-butoxyéthyl-4-diméthylaminobenzoate, le 2-diméthylaminoéthylbenzoate ou le 2-éthylhexyl-4-diméthylaminobenzoate.

Outre les constituants majoritaires du véhicule ou liant décrits ci-dessus, l'encre
20 peut également renfermer jusqu'à 5 % d'agent dispersant et/ou d'agent synergiste et/ou d'agent stabilisateur de viscosité.

L'encre selon l'invention peut également renfermer jusqu'à 0,5 % de tensio-actif, de préférence jusqu'à 0,1 % en poids.

L'encre pigmentaire liquide selon l'invention peut être utilisée pour l'impression
25 par jet d'encre en particulier par les techniques piézoélectrique ou thermique.

EXEMPLES :

Les encres testées sont préparées selon un mode opératoire général décrit ci-après :

Dans un premier temps la préparation pigmentaire est dispersée dans l'oligomère
30 acrylate et/ou dans un ou plusieurs monomère(s) difonctionnel(s), en présence

d'éventuels additifs de dispersion. Cette dispersion peut avoir lieu dans un broyeur, dans un réacteur ou un agitateur à une température inférieure à 70° C, pendant plusieurs heures, sous agitation.

5 Puis cette encre mère est diluée successivement avec les autres constituants, ou après un pré-mélange de ces derniers.

Les photoinitiateurs/photoactivateurs, et les autres additifs éventuels sont ajoutés en phase terminale.

10 Ces encres sont étalées, avec une épaisseur de quelques μm , sur un support posé sur un tapis défilant à une vitesse de 15 m/min. et passent dans un four où elles polymérisent, sous l'action d'une lampe ultra-violet.

Les tests effectués sur les encres réalisées portent sur :

- la viscosité, mesurée à l'aide d'un viscosimètre à capillaire ;
- la réactivité, vérifiée si l'encre est sèche après passage dans le four sous rayons ultra-violet ;
- 15 – la résistance au frottement et à la rayure, testée par frottement d'un doigt ou d'un ongle.

EXEMPLE 1 :

Ajout de plusieurs types d'acrylates.

20 Deux encres pigmentaires (a) et (b) renfermant les constituants suivants ont été préparées (% en poids) :

	(a)	(b)
nbutylglycidyléther	24,9	24,9
Oligomère acrylate	12	10
Octyldécylacrylate	15,1	17,1
Triméthylol propane éthoxytriacylate	/	10
Dipropylèneglycol diacrylate	35	25
Mélange de photoinitiateurs/photoactivateurs	9	9
Préparation pigmentaire (Noire)	4	4
TOTAL	100	100
Viscosité (mPa.s)	11,5 à 19,4° C	12 à 20° C

Ces deux encres, renfermant plusieurs acrylates de types différents (y compris un triacrylate pour l'encre b)) présentent une très bonne polymérisation (réactivité des constituants) puisqu'elles sont sèches dès la sortie du four. Elles présentent également une excellente résistance aux frottements.

5 EXEMPLE 2 :

Différentes encres (c) à (j) présentant diverses proportions en constituants majoritaires du véhicule ont été préparées selon le mode opératoire général indiqué ci-dessus. Ces encres ont les compositions suivantes (% en poids) :

	(c)	(d) comparatif	(e) comparatif	(f)	(g)	(h)	(i)	(j)
nbutylglycidyléther ou	15	43	20	20	22	20	41	/
Éthylhexylglycidyléther	/	/	/	/	/	/	/	41
Triéthylèneglycol divinyléther	20	5	30	22	22	24	/	/
Oligomère acrylate	30	10	10	10	10	10	24	24
Octyldécylacrylate	20	/	/	/	/	/	/	/
Dipropylèneglycol diacrylate	/	30	28	36	36	38	20	20
Mélange de photoinitiateurs/ photoactiveurs	9	9	9	9	7	5	9	9
Préparation pigmentaire (Noire)	6	3	3	3	3	3	6	6
<u>TOTAL</u>	100	100	100	100	100	100	100	100

10 Toutes ces encres (c) à (j) présentent des viscosités inférieures ou égales à 20 mPa.s à 20° C, et montrent une grande réactivité (polymérisation).

Cependant les encres (d) et (e) indiquent les limites supérieures respectivement en constituants glycidyléther et divinyléther. En effet, la résistance au frottement de l'encre d) est mauvaise, et l'aspect de l'encre (e) n'est pas conforme aux exigences

souhaitées, c'est-à-dire que l'encre n'est pas homogène lorsqu'elle est étalée sur un support de type vinylique (cartes plastiques, affiches...).

Dans des essais séparés, il a aussi été constaté que pour le constituant diacrylate, l'hexanedioldiacrylate et le tripropylèneglycoldiacrylate présentent d'aussi bons résultats que le dipropylèneglycol diacrylate.

EXEMPLE 3 :

Selon le même mode opératoire, l'encre pigmentaire (de couleur magenta) a été préparée avec les constituants suivants (% en poids) :

	nbutylglycidyléther	24,85
10	Oligomère amine acrylate	10
	Octyldécylacrylate	15,1
	Triméthylol propane éthoxy triacrylate	12
	Dipropylèneglycoldiacrylate	25
	Mélange photoinitiateurs/photoactivateurs	9
15	Tensio-actif	0,05
	Préparation pigmentaire (Magenta)	4
	TOTAL	100

Cette encre présente une viscosité de 11 mPa.s à 21,7° C.

EXEMPLE 4 :

20 Encres de différentes couleurs :

	(k)	(l)	(m)	(n)
nbutylglycidyléther	20	20	24,9	24,9
Triéthylèneglycoldivinyléther	/	20	17,1	17,1
Octyldécylacrylate	20	/	/	/
Oligomère acrylate	12	12	10	10
Dipropylèneglycoldiacrylate	35	35	36	35
Photoinitiateurs	9	9	9	9
Préparation pigmentaire	4	4	3	4
COULEUR	NOIR	NOIR	CYAN	JAUNE
Viscosité mPa.s à 20° C		16	14	18

Toutes les encres polymérisent très bien (sont sèches à la sortie du four). La présence de divinyléther dans l'encre (l), en remplacement de l'octyldécylacrylate (encre k), permet de renforcer la résistance au frottement après l'impression.

EXEMPLE 5 :

5 Stabilité de la viscosité de l'encre dans le temps.

Deux encres selon l'invention, de couleurs différentes, de composition identique à celle de l'encre (l) de l'exemple 4 ont été placées dans des flacons en polyéthylène opaques (aux ultra-violets en particulier) et conservées à une température de 45° C pendant plusieurs mois. Ceci afin "d'exagérer" les conditions de stockage, qui sont
10 généralement préconisées entre 15 et 25° C. En effet, à une température supérieure à 20 ou 25° C, les phénomènes de prise en masse et de polymérisation induite par les ultra-violets sont accélérés.

Les résultats des mesures de viscosités à 0, 1, 3 et 6 mois sont les suivants :

	Encre magenta	Encre noire
à t = 0	14,7 mPa.s à T = 25° C	15,1 mPa.s à T = 25° C
après 1 mois à 45° C	15,6	15,4
après 3 mois à 45° C	15,1	14,8
après 6 mois à 45° C	15,1	14,1

15 Aucun phénomène de prise en masse, ni de polymérisation n'a été observé, la viscosité est restée tout à fait constante durant 6 mois.

REVENDEICATIONS

1. Encre pigmentaire liquide pour impression par jet d'encre présentant une viscosité inférieure ou égale à environ 20 mPa.s à 25° C stable dans le temps, constituée d'un pigment en suspension dans un véhicule réticulable par ultra-violets en présence
5 d'un photoinitiateur, ledit véhicule comprenant au moins un glycidyléther et/ou un diglycidyléther et au moins deux (méth)acrylates différents.
2. Encre selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle ne renferme pas de solvant volatil, ni d'eau.
3. Encre selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce le véhicule
10 comprend un vinyléther et/ou un divinyléther.
4. Encre selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle renferme de 2 à 42 % environ en poids de (di)glycidyléther.
5. Encre selon l'une des revendications 3 ou 4, caractérisée en ce qu'elle renferme jusqu'à 29 % environ en poids de (di)vinyléther.
- 15 6. Encre selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce qu'elle renferme de 5 à 25 % environ en poids d'un oligomère acrylate monofonctionnel et de 10 à 50 % environ en poids d'un monomère di(méth)acrylate difonctionnel.
7. Encre selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le pigment est présent sous la forme d'une préparation pigmentaire, représentant
20 approximativement de 2 à 10 % en poids de l'encre.
8. Encre selon la revendication 7, caractérisée en ce que la préparation pigmentaire comprend une résine vinylique.
9. Encre selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle renferme de 1 à 15 % en poids de photoinitiateur, de préférence de 4 à 10 %
25 en poids.
10. Encre selon la revendication 9, caractérisée en ce qu'elle renferme un mélange de photoinitiateurs et photoactivateurs comprenant des dérivés de la benzophénone, de la thioxanthone et/ou de l'acide amino-benzoïque.
11. Encre selon la revendication 10, caractérisée en ce que le dérivé de la
30 thioxanthone est choisi parmi l'isopropylthioxanthone, la 1-chloro-4-

propoxythioxanthone, la 2-chlorothioxanthone et la 2,4-diéthylthioxanthone, et le dérivé de l'acide amino-benzoïque est choisi parmi l'éthyl-4 diméthylaminobenzoate, le 2-butoxyéthyl-4-diméthylaminobenzoate, le 2-diméthylaminoéthylbenzoate ou le 2-éthylhexyl-4-diméthylaminobenzoate.

5 12. Encre selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le (di)glycidyléther est choisi parmi un glycidyléther monofonctionnel aliphatique en C₄ à C₁₅ ou aromatique, un (di)glycidyléther difonctionnel aliphatique en C₄ à C₁₅ ou cycloaliphatique, ou un mélange de ceux-ci.

10 13. Encre selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le glycidyléther ou le diglycidyléther sont choisis parmi :

le phényl glycidyléther, l'o-crésyl glycidyléther, l'éthylèneglycol diglycidyléther, le 1,4-butane diglycidyléther, le 1,6-hexane diglycidyléther, le néopentylglycol diglycidyléther, le polypropylène glycol diglycidyléther, le polytétrahydrofurane diglycidyléther, le cyclohexane diméthanol diglycidyléther, le nbutyl glycidyléther, le 2-éthylhexyl glycidyléther ou un (di)glycidyléther d'alkyle en C₁₂₋₁₅, ou un mélange de
15 ceux-ci.

14. Encre selon l'une quelconque des revendications 3 à 13, caractérisée en ce que le (di)vinyléther est choisi parmi le diéthylène glycol divinyléther, le triéthylène glycol divinyléther, le dodécyl vinyléther, le 1,4-cyclohexane diméthanol divinyléther, l'hydroxy butyl vinyléther, ou un mélange de ceux-ci.
20

15 Encre selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le di(méth)acrylate est choisi parmi le dipropylène glycol diacrylate, l'hexanediol diacrylate, l'hexanediol diméthacrylate, le tétraéthylène glycol diacrylate, le tripropylène glycol diacrylate, le butanediol diacrylate, le polyéthylène glycol diacrylate, le triéthylène glycol diméthacrylate, ou un mélange de ceux-ci.
25

16. Encre selon l'une des revendications 6 à 15, caractérisée en ce que l'oligomère acrylate est un oligomère d'uréthane(méth)acrylate, d'amine-acrylate, d'acrylate aliphatique, d'époxyacrylate, un polyéther acrylate, un polyester acrylate, ou un mélange de ceux-ci.

30 17. Encre selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle renferme jusqu'à 0,5 % de tensio-actif, de préférence jusqu'à 0,1 % en poids.

18. Encre selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle renferme jusqu'à 5 % d'agent dispersant et/ou d'agent synergiste et/ou d'agent stabilisateur de viscosité.

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	WO 00 49097 A (SECORD MICHAEL PIERCE ;MARKEM CORP (US); WOUDEBERG RICHARD CHARLE) 24 août 2000 (2000-08-24) * page 3, ligne 14-30 * * page 4, ligne 3 - page 5, ligne 14 * * page 5, ligne 23-28 * ---	1-3,7,9, 12,14	C09D11/10
Y	EP 0 540 203 A (DOMINO PRINTING SCIENCES PLC) 5 mai 1993 (1993-05-05) * le document en entier * -----	1-3,7,9, 12,14	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			C09D
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
9 avril 2002		Miller, A	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. 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			

1
 EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0110306 FA 606029

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
 Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 09-04-2002
 Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 0049097 A	24-08-2000	AU 3210000 A	04-09-2000
		WO 0049097 A1	24-08-2000
EP 0540203 A	05-05-1993	DE 69215835 D1	23-01-1997
		DE 69215835 T2	03-04-1997
		EP 0540203 A1	05-05-1993
		JP 5214280 A	24-08-1993
		US 5275646 A	04-01-1994