

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
27 juin 2002 (27.06.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/49979 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :

C03C 17/38, 17/42

(74) Mandataires : **COLOMBIER, Christian** etc.;
Saint-Gobain Recherche, 39, quai Lucien Lefranc,
F-93300 Aubervilliers (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR01/03956

(22) Date de dépôt international :

12 décembre 2001 (12.12.2001)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

00/16648 20 décembre 2000 (20.12.2000) FR

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR,
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ,
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : **SAINT-
GOBAIN GLASS FRANCE** [FR/FR]; 18, avenue d'Al-
sace, F-92400 Courbevoie (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : **DEMARS,
Yves** [FR/FR]; 237, rue de l'Empire, Agnetz, F-60600
Clermont (FR). **ROGIER, Christophe** [FR/FR]; 10,
rue de la Montagne, F-60150 Thourotte (FR). **NATALI,
Marco** [IT/IT]; Via Don Minzoni, 58, Lido di Camaiore,
I-Lucca (IT). **MAZZARA, Christophe** [FR/FR]; 6, allée
Georges Braque, F-94260 Fresnes (FR).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.*

(54) Title: METHOD FOR MAKING A MULTILAYER PRODUCT, USE OF AN ASSOCIATED ADHESION PROMOTER AND APPLICATION OF SAID METHOD

(54) Titre : PROCEDE POUR LA FABRICATION D'UN PRODUIT MULTICOUCHE, UTILISATION D'UN PROMOTEUR D'ADHESION ASSOCIE ET APPLICATION DU PROCEDE

(57) Abstract: The invention concerns a method for making a multilayer product comprising an inorganic substrate in particular of glass, said substrate being successively treated as follows: sensitizing with a tin coating, then deposition of an adhesion promoter selected from the family of mercaptosilanes having a double bond; then coating with an inorganic product such as a metal coating. The invention is characterised in that the promoter enhances adhesion between the inorganic substrate and can be selected from the family of mercaptosilanes having a double bond.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de fabrication d'un produit multicouche comprenant un substrat inorganique notamment en verre, ledit substrat subissant les traitements suivants: sensibilisation par une couche d'étain, puis; dépôt d'un promoteur d'adhésion étant choisi dans la famille des mercaptosilanes présentant une double liaison covalente, puis; revêtement par un produit inorganique tel qu'une couche métallique. Selon l'invention, le promoteur améliore l'adhésion entre le substrat inorganique et le produit inorganique et peut être choisi dans la famille des mercaptosilanes présentant une double liaison covalente.



WO 02/49979 A1

PROCEDE POUR LA FABRICATION D'UN PRODUIT MULTICOUCHE, UTILISATION D'UN
PROMOTEUR D'ADHESION ASSOCIE ET APPLICATION DU PROCEDE

5 La présente invention se rapporte de façon générale à des éléments multicouches formés d'au moins un substrat inorganique, notamment en verre, revêtu d'un produit inorganique, notamment une couche métallique.

 Plus particulièrement l'invention se rapporte à la fabrication d'un miroir formé d'un substrat en verre revêtu d'une couche métallique, par exemple en
10 argent.

 Traditionnellement, les miroirs argentés sont produits de la manière suivante :

 le substrat en verre est d'abord poli puis sa surface est traitée à l'aide d'une solution aqueuse de SnCl_2 . Ce traitement est couramment appelé traitement de
15 sensibilisation. Après rinçage, la surface du verre est habituellement activée au moyen d'un traitement au nitrate d'argent ammoniacal. La solution d'argenteure est ensuite appliquée afin de former un revêtement opaque d'argent. Le revêtement d'argent est ensuite généralement recouvert d'une couche de protection de cuivre et ensuite, d'une ou de plusieurs couche(s) de peinture afin de produire le miroir
20 fini.

 Le revêtement d'argent n'adhère pas toujours suffisamment au substrat en verre. Dans le cas de certains produits antérieurs, il a été observé que le revêtement d'argent se décolle spontanément du substrat en verre. Tel est le cas, par exemple, lorsque la couche d'argent est formée à partir des microbilles
25 argentées fabriquées de manière traditionnelle, incorporées dans une matrice plastique.

 Pour remédier à ce problème, on connaît par exemple le brevet français FR 2 719 839 qui décrit une méthode pour obtenir une bonne adhésion d'un revêtement d'argent sur la surface d'un substrat vitreux.

30 Conformément à cet art antérieur, l'étape d'activation est réalisée par mise en contact du substrat vitreux non pas avec du nitrate d'argent ammoniacal mais avec une solution d'activation particulière telle qu'une solution aqueuse de chlorure de palladium. En outre, ce document enseigne que l'étape de sensibilisation doit précéder l'étape d'activation.

L'étape d'activation vise ici à obtenir sur la surface du verre, des nodules de chlorure de palladium liés fortement au verre et qui servent en quelque sorte de points d'accrochage pour la couche d'argent que l'on dépose ensuite.

La présente invention vise un procédé de fabrication d'un produit multicouche comprenant un substrat inorganique notamment en verre silico-sodo-calci-
5 multicouche (verre obtenu par le procédé float) revêtu d'un produit inorganique tel qu'une couche métallique.

Conformément à l'invention, le procédé consiste à utiliser un promoteur d'adhésion pour réaliser l'adhésion entre un substrat inorganique et un produit
10 inorganique, ledit promoteur étant choisi dans la famille des mercaptosilanes présentant une double liaison covalente.

Par ailleurs, un composé spécifique a été utilisé à des fins d'adhésion, de façon tout à fait inattendue. En effet de façon connue, ce composé est utilisé pour faire adhérer un produit organique sur un produit inorganique.

De façon différente, la présente invention vise l'utilisation d'un promoteur d'adhésion pour réaliser l'adhésion entre un substrat inorganique et un produit
15 inorganique.

Avantageusement, le substrat inorganique est un substrat en verre et le produit inorganique est un métal, notamment une couche métallique.

Plus précisément, ladite couche métallique peut être une couche d'argent.

En accord avec l'invention, le mercaptosilane est choisi parmi les mercaptosilanes de formule générale :



avec $R = CH_3$ ou $R = C_2H_5$ et $0 \leq n \leq 10$

Préférentiellement, $R = CH_3$ et $0 \leq n \leq 3$.

De façon particulière, on réalise un traitement de la surface du substrat verrier ainsi qu'une sensibilisation avant d'utiliser le mercaptosilane.

Plus précisément, le dépôt de mercaptosilane est réalisé par pulvérisation d'une solution ou d'une émulsion aqueuse le contenant, sur le substrat verrier.

Par ailleurs, le traitement de la surface du verre consiste en un lavage et en un avivage (ou polissage).

En outre, la sensibilisation consiste à former une couche à base d'étain.

La présente invention propose, dans le cadre d'un processus de fabrication d'un produit multicouche, une amélioration de l'interface entre deux des couches

et plus particulièrement entre une couche à base métallique et une couche et/ou un substrat verrier.

Ainsi, l'invention concerne notamment un procédé de fabrication d'un produit multicouche comprenant un substrat inorganique notamment en verre, ledit
5 substrat subissant les traitements suivants :

- sensibilisation par une couche d'étain, puis
- dépôt d'un promoteur d'adhésion étant choisi dans la famille des mercaptosilanes présentant une double liaison covalente, puis
- revêtement par un produit inorganique tel qu'une couche
10 métallique.

Le traitement selon l'invention est de préférence appliqué à des substrats en verre sur lesquels est appliqué un revêtement d'argent pour former un miroir.

Le revêtement d'argent, formé au cours d'une étape dite d'argenture, présente couramment une épaisseur comprise entre 70 nm et 100 nm.

15 L'étape habituelle d'activation du verre, est en fait un traitement du verre par une solution d'activation donnée et adaptée et présente souvent des difficultés de mise en oeuvre. Conformément à l'invention, cette étape est remplacée par un traitement de ladite surface par un silane particulier, plus précisément par un mercaptosilane qui est de mise en oeuvre aisée comme il sera explicité ci-après.

20 Les mercaptosilanes sont connus pour leurs capacités à faire adhérer un élément inorganique tel un métal sur un élément organique.

De façon surprenante et inattendue, la présente invention vise à utiliser un mercaptosilane non pas pour faire adhérer un élément organique sur un élément inorganique, mais pour faire adhérer un inorganique sur un inorganique et ceci de
25 façon très efficace.

Ainsi, l'amélioration de l'adhésion, selon l'invention, d'un revêtement d'argent sur un substrat en verre a pu être observée de différentes façons :

- on a par exemple soumis des miroirs -échantillons- à une attaque par des vapeurs d'acide chlorhydrique ; les miroirs sont disposés sur le couvercle d'une
30 enceinte close renfermant un bain d'acide chlorhydrique à 37 %. La face argentée des miroirs est placée vers le bain de sorte que les vapeurs d'acide chlorhydrique attaquent directement la face argentée des miroirs.

Cinq échantillons différents sont testés ; ils ont tous été argentés dans le même bain

- le premier ① est un miroir ayant une couche d'argent n'ayant pas subi de traitement ;
- le deuxième ② est un miroir dans lequel le verre a été sensibilisé ;
- le troisième ③ miroir est sensibilisé puis activé à l'argent zéro » c'est-à-dire par une solution de nitrate d'argent ammoniacal ;
- le quatrième ④ échantillon est un miroir ayant en outre subi une sensibilisation puis une activation au chlorure de palladium ;
- enfin le cinquième ⑤ est réalisé conformément à un mode de réalisation de l'invention. Ce test a permis d'établir le tableau comparatif suivant :

Echantillon	①	②	③	④	⑤
Temps					
10 mn	Décollement	Décollement	Début du décollement	bon	bon
15 mn	Décollement total	Décollement	$\frac{1}{2}$ décollement	Début du décollement	Début du décollement
20 mn	Décollement total	Décollement total	$\frac{3}{4}$ décollement	$\frac{1}{4}$ décollement	$\frac{1}{2}$ Décollement
25 mn	Décollement total	Décollement total	Décollement	$\frac{1}{2}$ décollement	Décollement $\frac{3}{4}$

10 Ce tableau met en évidence l'amélioration apportée par l'invention vis-à-vis des cas ① ② et ③, trois cas connus et largement utilisés jusqu'à présent.

Les résultats selon l'invention sont comparables à ceux du cas ④.

15 Un autre type d'essai a été effectué, dit BSN, abréviation de Brouillard Salin Neutre, avec les mêmes échantillons. Ce test donne une indication de la résistance au vieillissement d'un miroir comprenant un film métallique. Cet essai consiste à soumettre le miroir à l'action d'un brouillard salin formé par pulvérisation d'une solution aqueuse contenant 50 g/l de chlorure de sodium.

Dans le cas présent, les échantillons ont ainsi été exposés 18 heures dans une enceinte close .

20 Enfin, un test dit de « désadhésion par cuve à ultrasons en bain HCl » a été réalisé avec les échantillons ① ② ③ et ⑤ décrits ci-dessus ; l'essai consiste à plonger de préférence simultanément les échantillons dans une cuve contenant un bain d'acide chlorhydrique, et à émettre des ultrasons dans le bain.

On relève les temps nécessaires pour décoller totalement l'argent sur chacun des échantillons.

Echantillons	Temps
①	1 mn 50 s
②	2 mn 20 s
③	2 mn 30 s
④	8 mn
⑤	7 mn 40 s

Vis à vis des cas ① ② et ③ on constate qu'il faut environ trois fois plus de temps pour décoller toute la couche d'argent lorsque celle-ci est déposée
5 conformément à l'invention.

Les temps de décollement sont comparables pour les cas ④ et ⑤.

Ces résultats montrent par conséquent l'amélioration apportée par l'invention notamment vis à vis des cas ① ② et ③.

En fait, les différences constatées sont semble-t-il dues au fait que les
10 liaisons créées selon l'invention seraient par nature différentes de celles connues auparavant : les liaisons selon l'invention seraient des liaisons covalentes (donc fortes) et nombreuses avec à la fois le substrat inorganique et le produit inorganique de revêtement, alors que selon l'art antérieur les liaisons sont plutôt de type métallique.

15 Par ailleurs la présente invention permet de réelles réductions des coûts puisque les mercaptosilanes coûtent quelques francs par kilo alors que le chlorure de palladium coûte actuellement environ 200 francs par kilo soit trois fois le prix de l'or.

20 Outre cet indéniable avantage économique, un avantage d'ordre technique est lié à l'invention ; plus précisément, l'utilisation de mercaptosilane est plus aisée que celle de chlorure de palladium. En effet, le chlorure de palladium précipite dès sa dilution de sorte que lorsqu'il s'agit ensuite de le pulvériser, on assiste à des obstructions de buses réalisant la pulvérisation ; ceci conduit à une pulvérisation de moindre qualité et à la formation d'une couche plus ou moins homogène.

25 Aucun souci de cette nature n'est possible avec le mercaptosilane selon l'invention.

Sans sortir du cadre de l'invention, la couche métallique peut être à base de cuivre ou d'or.

La concentration du mercaptosilane est de l'ordre de 2 % dans une solution qui est préférentiellement aqueuse mais qui pourrait être alcoolique.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un produit multicouche comprenant un substrat inorganique notamment en verre, ledit substrat subissant les traitements suivants :
 - sensibilisation par une couche d'étain, puis
- 5 - dépôt d'un promoteur d'adhésion étant choisi dans la famille des mercaptosilanes présentant une double liaison covalente, puis
- revêtement par un produit inorganique tel qu'une couche métallique.
2. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le substrat inorganique est un substrat en verre et en ce que le produit inorganique est une
- 10 couche métallique.
3. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la couche métallique est une couche d'argent.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit mercaptosilane est choisi parmi les mercaptosilanes de formule générale :
- 15 $(\text{RO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{SH}$
 avec $\text{R} = \text{CH}_3$ ou $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ et $0 \leq n \leq 10$
5. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que $\text{R} = \text{CH}_3$ et $0 \leq n \leq 3$.
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le
- 20 dépôt de mercaptosilane est réalisé par pulvérisation d'une solution ou d'une émulsion aqueuse le contenant, sur le substrat verrier.
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on réalise un traitement de la surface du substrat en verre avant de le sensibiliser par la couche d'étain.
- 25 8. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que ledit traitement de la surface du verre consiste en un lavage et en un avivage.
9. Procédé selon l'une des revendications 2 à 8, caractérisé en ce que la couche métallique présente une épaisseur comprise entre 70 et 100 nm.
- 30 10. Application du procédé selon l'une des revendications précédentes à la fabrication de miroirs.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 01/03956

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C03C17/38 C03C17/42

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 7 C03C

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)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>EP 0 372 405 A (PPG INDUSTRIES INC) 13 June 1990 (1990-06-13) abstract page 2, line 4 - line 15 page 2, line 26 - line 42 page 3, line 2 - line 8 page 3, line 40 -page 4, line 5 claims</p> <p style="text-align: center;">--- -/--</p>	1-10

☒ 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

26 February 2002

Date of mailing of the international search report

05/03/2002

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

Grenette, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 01/03956

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>WO 96 07487 A (BRUST MATHIAS ; SCHIFFRIN DAVID JORGE (GB); BETHELL DONALD (GB); UN) 14 March 1996 (1996-03-14) abstract figure 2 page 5, line 23 - page 6, line 14 page 7, line 7 - line 11 page 8, line 12 - page 9, line 9 page 16, line 1 - line 11 page 20, line 4 - page 21, line 15; example 4 page 25, line 13 - line 20 page 29, line 10 - line 19 ---</p>	1-10
A	<p>US 4 521 444 A (PONJEE JOHANNES J ET AL) 4 June 1985 (1985-06-04) abstract column 1, line 5 - line 16 column 1, line 32 - line 53 example 3 -----</p>	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 01/03956

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0372405	A	13-06-1990	US 5008153 A	16-04-1991
			AU 609339 B2	26-04-1991
			AU 4465389 A	19-07-1990
			CA 2004429 A1	08-06-1990
			EP 0372405 A2	13-06-1990
			JP 2229740 A	12-09-1990
<hr/>				
WO 9607487	A	14-03-1996	WO 9607487 A1	14-03-1996
<hr/>				
US 4521444	A	04-06-1985	NL 8204783 A	02-07-1984
			CA 1219180 A1	17-03-1987
			DE 3365017 D1	04-09-1986
			EP 0111957 A2	27-06-1984
			JP 3009188 B	07-02-1991
			JP 59113177 A	29-06-1984
<hr/>				

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

le Internationale No
PCT/FR 01/03956

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C03C17/38 C03C17/42

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 7 C03C

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 réalisable, termes de recherche utilisés)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>EP 0 372 405 A (PPG INDUSTRIES INC) 13 juin 1990 (1990-06-13) abrégé page 2, ligne 4 - ligne 15 page 2, ligne 26 - ligne 42 page 3, ligne 2 - ligne 8 page 3, ligne 40 -page 4, ligne 5 revendications</p> <p style="text-align: center;">---</p> <p style="text-align: center;">-/--</p>	1-10

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ 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
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *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)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *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
- *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
- *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
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

26 février 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

05/03/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen 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

Grenette, S

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

de Internationale No
 PCT/FR 01/03956

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 96 07487 A (BRUST MATHIAS ; SCHIFFRIN DAVID JORGE (GB); BETHELL DONALD (GB); UN) 14 mars 1996 (1996-03-14) abrégé figure 2 page 5, ligne 23 - page 6, ligne 14 page 7, ligne 7 - ligne 11 page 8, ligne 12 - page 9, ligne 9 page 16, ligne 1 - ligne 11 page 20, ligne 4 - page 21, ligne 15; exemple 4 page 25, ligne 13 - ligne 20 page 29, ligne 10 - ligne 19 ----	1-10
A	US 4 521 444 A (PONJEE JOHANNES J ET AL) 4 juin 1985 (1985-06-04) abrégé colonne 1, ligne 5 - ligne 16 colonne 1, ligne 32 - ligne 53 exemple 3 -----	1-10

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

de Internationale No

PCT/FR 01/03956

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0372405	A	13-06-1990	US 5008153 A	16-04-1991
			AU 609339 B2	26-04-1991
			AU 4465389 A	19-07-1990
			CA 2004429 A1	08-06-1990
			EP 0372405 A2	13-06-1990
			JP 2229740 A	12-09-1990
WO 9607487	A	14-03-1996	WO 9607487 A1	14-03-1996
US 4521444	A	04-06-1985	NL 8204783 A	02-07-1984
			CA 1219180 A1	17-03-1987
			DE 3365017 D1	04-09-1986
			EP 0111957 A2	27-06-1984
			JP 3009188 B	07-02-1991
			JP 59113177 A	29-06-1984