ROYAUME DE BELGIQUE

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

BREVET D'INVENTION

NUMERO DE PUBLICATION : 1003588A3

NUMERO DE DEPOT : 9001157

Classif. Internat.: C08G

Date de délivrance : 28 Avril 1992

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 05 Décembre 1990 à 15h35
à l' Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
Bayerwerk, 5090 LEVERKUSEN(REPUBLIQUE FEDERALE D'ALLEMAGNE)

représenté(e)(s) par : OVERATH Philippe, CABINET BEDE, Avenue Antoine Depage, 13 - B 1050 BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE EN DEUX ETAPES DE FABRICATION DE POLYCARBONATES AROMATIQUES SANS HALOGENES.

INVENTEUR(S) : Tacke Peter, Brandenburger Strasse 12,D-4150 Krefeld 12 (DE);Grigo Ulrich, Michelsheide 9, D-4152 Kempen 3 (DE);Freitag Dieter, Hasenheide 10, D-4150 Krefeld 1 (DE);Wulff Claus, Richard-Strauss-Strasse 21, D-4150 Krefeld (DE);Fengler Gerd, Deutschordensweg 12, D 4150 Krefeld 1 (DE)

Priorité(s) 13.12.89 DE DEA 3941217

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 28 Avril 1992
PAR DELEGATION SPECIALE :

WUYTS L
Directeur

DESCRIPTION

Procédé en deux étapes de fabrication de polycarbonates aromatiques sans halogènes

---

La présente invention concerne un procédé en deux étapes de fabrication de polycarbonates aromatiques sans halogènes, où, dans une première étape, un oligomère de carbonate est fabriqué selon le procédé connu d'interphase en présence d'un solvant organique sans halogènes en guise de solvant peu mélangeable à l'eau et, dans une deuxième étape, fait l'objet d'une condensation ultérieure après cristallisation en phase solide ou en fusion dans l'extrudeuse ou le malaxeur à température élevée pour former un polycarbonate aromatique de poids moléculaire élevé.

La présente invention concerne également les polycarbonates obtenus selon la présente invention.

La fabrication de polycarbonates aromatiques selon le procédé d'interphase est connu. A cet effet, on choisit de préférence comme solvants organiques, en raison de leur bonne solubilité pour les polycarbonates de poids moléculaire élevé, des solvants halogénés comme le chlorobenzène, le dichlorométhane, le 1,1-dichloréthane. Ces solvants halogénés se sont toutefois avérés douteux du point de vue écologique et sont extrêmement difficiles à isoler quantitativement du polycarbonate préparé.

Il a alors été découvert que les carbonates aromati-

ques oligomères pouvaient également être préparés avantageusement dans des solvants organiques sans halogènes peu mélangeables à l'eau selon le procédé d'interphase, que ces oligocarbonates pouvaient facilement être transformés en leur forme cristalline et faire l'objet d'une condensation subséquente en phase solide à température élevée ou en fusion dans l'extrudeuse ou le malaxeur pour former des polycarbonates à poids moléculaire élevé.

Le brevet JA-52-109591 a fait connaître la synthèse de polycarbonates en deux étapes par combinaison de la transestérification de fusion à une polycondensation ultérieure en phase solide (voir également JA-63-223035, JA-64-1725, JA-01-4617 et EP-A-0 338 085).

La synthèse des polycarbonates par transestérification de fusion en plusieurs étapes est également connue (voir par exemple DE-AS 1 228 417, DE-OS 1 570 640, JA-78-5718, JA-01-16826 et JA-01-38433).

Il est également connu d'accomplir le procédé d'interphase en plusieurs étapes (voir par exemple le document US-4 038 252).

La publication japonaise 1-271426 du 30/10/1989 présente un procédé en trois étapes composé de la préparation de prépolymères à l'aide de phosgène, de la cristallisation de prépolymères et de la polymérisation subséquente en phase solide des prépolymères cristallins.

La fabrication de polycarbonates sans chlore n'a pas été abordée dans ce contexte. La demanderesse s'en explique, dans son demande de brevet européen antérieure EP-A-0 338 085 (loc. cit.) à la page 4, lignes 24 à 32, par le fait que le sel de cuisine, par exemple, est difficile à éliminer dans le procédé au phosgène.

Dans la demande japonaise susmentionnée 1-217426, la combinaison de la fabrication de prépolymères au moyen de phosgène et de la transestérification de fusion consécutive est mentionnée comme état de la technique (pages 5/6 de la traduction allemande).

Toutefois, il n'est pas précisé que cet état de la technique permet également d'obtenir des polycarbonates sans halogènes ou sans chlore.

Par ailleurs, la demande 1-271 426 précise que cette combinaison de procédés présente encore des inconvénients.

Comme solvant organique sans halogènes pour le procédé selon l'invention, on peut notamment citer: le toluène, l'éthylbenzène, l'anisol, le xylène, le cyclohexane, le méthylcyclohexane.

Par polycarbonates aromatiques au sens de cette invention, on entend les homopolycarbonates, les copolycarbonates connus et les mélanges de ces polycarbonates, à la base desquels se trouvent par exemple au moins un des diphénols suivants:

hydroquinone,
résorcine,
dihydroxydiphényle,
bis-(hydroxyphényl)-alcane,
bis-(hydroxyphényl)-cycloalcane,
bis-(hydroxyphényl)-éther,
bis-(hydroxyphényl)-cétone,
bis-(hydroxyphényl)-sulfoxyde,
bis-(hydroxyphényl)-sulfone et
α, α'-bis-(hydroxyphényl)-diisopropylbenzène

ainsi que leurs dérivés à noyaux alkylés et halogénés.

Ces diphénols et d'autres diphénols appropriés sont p. ex. décrits dans les documents US 3 028 365, 3 275 601, 3 148 172, 3 062 781, 2 991 273 et 2 999 846.

Des diphénols recommandés sont p. ex.:
4,4'-dihydroxydiphényle,
2,4-bis-(4-hydroxyphényl)-2-méthylbutane,
α, α'-bis-(4-hydroxyphényl)-p-diisopropylbenzène,
2,2-bis-(3-méthyl-4-hydroxyphényl)-propane et
2,2-bis-(3-chloro-4-hydroxyphényl)-propane.

Des diphénols particulièrement recommandés sont p. ex.:
2,2-bis-(4-hydroxyphényl)-propane (BPA),
2,2-bis-(3,5-dichloro-4-hydroxyphényl)-propane,
2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hydroxyphényl)-propane et
1,1-bis-(4-hydroxyphényl)-cyclohexane.

Les oligocarbonates et polycarbonates aromatiques peuvent être ramifiés par la mise en oeuvre de faibles quantités, de préférence de 0,05 à 2,0 % en moles (par rapport aux diphénols utilisés) de composés à trois fonctions ou plus, par exemple les composés avec trois ou plus de trois radicaux hydroxy phénoliques.

Les oligocarbonates aromatiques de la première étape doivent posséder des masses molaires moyennes $\bar{M}_w$ (moyenne pondérale) de 1.000 à 15.000, de préférence de 2.000 à 10.000 déterminées en fonction de la mesure de la viscosité de solution relative (η_{rel}) dans le dichlorométhane ou dans des mélanges de masses identiques de phénol et de o-dichlorobenzène ou par diffraction de la lumière.

Les polycarbonates obtenus par condensation subséquente dans la deuxième étape du procédé doivent posséder des valeurs $\bar{M}_w$ de 15.000 à 80.000, de préférence de 20.000 à 60.000.

Pour limiter les masses molaires $\bar{M}_w$ dans la première étape du procédé selon l'invention, des agents de rupture de chaîne, comme par exemple le phénol, l'alkylphénol, le chlorocarbonate d'alcoyle, le chlorocarbonate de phényle, les halogénures d'acides carboxyliques aliphatiques et aromatiques sont utilisés dans des quantités fixées ou à déterminer expérimentalement.

Le choix du ou des agents de rupture de chaîne dans la 1ère étape se fait en fonction du ou des produits de condensation volatils souhaités qui doivent se former pendant la 2ème étape du procédé selon l'invention. En tant qu'agent de rupture de chaîne, le phénol donne naissance à du diphénylcarbonate lors de la condensation subséquente et, éventuellement, à du phénol à partir du produit réactif. Si du chlorocarbonate d'alcoyle est utilisé, il se forme lors de la condensation subséquente du dialkylcarbonate et, éventuellement, un alcool aliphatique. En cas de mise en oeuvre simultanée de phénols et d'halogénures d'acide carboxylique, des phénylesters des acides carboxyliques sont libérés.

Sont recommandés comme agents de rupture de chaîne les phénols et le chlorocarbonate d'alcoyle.

Selon une variante du procédé, les quantités d'agent de rupture de chaîne et du phosgène utilisé sont choisis de telle manière que les oligocarbonates de la 1ère étape du procédé contiennent encore des groupes OH en fin de chaîne en plus de, par exemple, les groupes phénylcarbonate en fin

de chaîne. La condensation de ces oligocarbonates peut alors s'accomplir sous dégagement de phénol.

Les oligocarbonates susceptibles de condensation subséquente peuvent présenter des groupes OH pour jusqu'à 45 % de tous les radicaux de fin de chaîne.

Il est également possible de procurer des radicaux OH en fin de chaîne aux oligocarbonates qui, outre des radicaux en fin de chaîne, phénylcarbonate et alkylcarbonate, ne possèdent que très peu de radicaux OH en fin de chaîne, en les faisant réagir avec un diphénol.

Dans une forme d'exécution recommandée de la première étape du procédé, les concentrations des substances de départ sont choisies de telle façon que les oligocarbonates formés restent dissous dans les solvants organiques sans halogènes choisis jusqu'à ce que les phases organiques soient lavées et que la séparation des oligocarbonates par concentration de la solution ou précipitation soit souhaitable.

Il est toutefois possible de procéder avec des concentrations supérieures des produits de départ, auquel cas les oligocarbonates se séparent partiellement dans une répartition plus fine. Dans ce cas, il est avantageux de séparer la partie solide des oligocarbonates avant traitement de la solution organique par filtration, centrifugation ou toute opération similaire et de poursuivre le traitement une fois qu'ils sont séparés. La partie solide peut p. ex. être amenée après lavage et séchage et même après condensation ultérieure de la phase solide.

La solubilité des oligomères dans les solvants organiques sans halogènes dépend de la nature du solvant, des diphénols, des mélanges de diphénols et des concentrations.

Les oligomères sont plus solubles que les polymères, ce qu'il faut considérer comme un avantage particulier du procédé selon l'invention.

Si les oligocarbonates fabriqués dans la première étape selon l'invention se cristallisent rapidement à partir de solutions dans des solvants sans halogènes, la séparation des oligomères est également possible dans des extrudeuses qui sont maintenues à des températures inférieures au point de fusion des cristallites et dans lesquelles les oligomères se transforment en substances solides coulantes par vaporisation du solvant. Les oligocarbonates peuvent également précipiter à partir de leurs solutions, avec par exemple du méthanol et du cyclohexane ou de l'acétone.

La condensation subséquente des carbonates oligomères dans la deuxième étape du procédé selon l'invention peut avantageusement être accomplie en phase solide si les produits peuvent facilement être amenés à cristallisation.

Si la cristallisation des oligocarbonates de la première étape est retardée, la trempe à une température inférieure au point de fusion des cristallites peut souvent l'accélérer.

Pour la condensation subséquente en phase solide, les condensats préalables cristallins ou partiellement cristallins sont chauffés soit sous vide ou dans un gaz inerte à pression normale ou en surpression à des températures inférieures au point de fusion des cristallites, auquel cas les particules des condensats préalables ne peuvent pas être ramollies, s'agglutiner ou adhérer.

En alternative à l'étape de condensation subséquente

en phase solide, la condensation subséquente peut également être accomplie à l'état de fusion, par exemple dans une extrudeuse, un malaxeur ou des agrégats similaires, de préférence sous vide.

Il peut être avantageux d'accélérer la condensation subséquente des oligocarbonates par de petites quantités (1 ppm - 1 % en poids) de catalyseurs. Comme catalyseurs, on peut utiliser notamment des hydroxydes alcalins, des hydroxydes alcalino-terreux, des sels de ces hydroxydes avec des acides faibles, des composés organiques du titane et de l'étain, des bases phosphorées et azotées tertiaires, p. ex. du LiOH, du NaOH, du KOH, du Na_2CO_3, du tétraalkyltitanate, du dibutylétain-dibutoxyétain, de la quinoléine, du triphénylphosphine. En général, des traces d'hydroxyde alcalin suffisent.

Pour améliorer leurs propriétés, des adjuvants et renforçateurs peuvent être incorporés aux polycarbonates fabriqués selon l'invention. Il peut notamment s'agir de stabilisateurs, de fluidifiants, d'agents de démoulage, d'agents d'ignifugation, de pigments, de minéraux finement broyés, de substances fibreuses, par exemple des alkylphosphites, des arylphosphites, des alkylphosphates, des arylphosphates, des alkylphosphines, des arylphosphines, des esters d'acide carboxylique à faible poids moléculaire, des composés halogénés, des sels, du TiO_2, de la craie, de la poudre de quartz, du talc, des fibres de verre et de carbone.

Par ailleurs, d'autres polymères, tels que la polyoléfine ou le polyuréthane peuvent également être incorporés aux polycarbonates selon l'invention.

L'adjonction de ces substances se produit de préfé-

rence sur les agrégats d'origine pour former le polycarbonate fini; toutefois, en fonction des exigences, elle est également possible dans une autre étape du procédé selon l'invention.

En outre, la modification de polycarbonates pour des applications particulières est possible par condensation en blocs, segments et comonomères p. ex. des blocs de siloxane avec des radicaux OH en fin de chaîne, des dichlorures d'acides dicarboxyliques aromatiques en quantité de maximum 30 % en moles, par rapport aux diphénols. La condensation de ces substances se produit de préférence déjà dans la 1ère étape du procédé selon l'invention.

Les polycarbonates fabriqués selon l'invention peuvent être traités dans les machines habituelles en produits semi-finis, corps moulés ou feuilles. Ces produits peuvent par exemple être utilisés en électrotechnique ou en construction automobile.

Exemples

Exemple 1:

Dans un appareillage en verre avec agitateur, entonnoir séparateur et conduite d'alimentation de gaz

22,83 g	(0,1 mole) de BPA
15 ml	de NaOH à 45 %
250 ml	d'eau et
1,59 g	(0,0169 mole) de phénol

sont agités sous N_2 jusqu'à dissolution complète du BPA. Après adjonction de 175 ml de toluène,

15,8 g	(0,16 mole) $COCl_2$

sont incorporés en agitant vigoureusement et le pH de la solution aqueuse est maintenu à 12-13 par dosage de NAOH. Ensuite, il y a eu adjonction de 0,1 ml de N-éthylpipéridine, suivie d'un temps d'agitation subséquent de 45 min. sous pH de 12-13.

La substance solide précipitée a été aspirée, le gâteau de filtrage a été bien lavé à l'eau. Dans le filtrat, les phases ont été séparées, la phase de toluène a été lavée, et le toluène a ensuite été distillé. Tout comme le produit dans le gâteau de filtrage, le résidu s'est avéré partiellement cristallin à la thermoanalyse différentielle. Le rapport massique des produits du toluène et de ceux contenus dans le gâteau de filtrage s'élevait à environ 1 pour 5. Les viscosités de solution relatives (η_{rel}) des produits varient entre 1,083 et 1,068 avec des solutions de 0,5 g de substance par 100 ml de solution de phénol et de dichlorobenzène à 25 °C.

Du matériau anhydre du gâteau de filtrage, 5 g ont été chauffés dans un flacon en verre de 250 ml à 20 mbar pendant 1 heure dans un bain de sel de 340 °C. La η_{rel} du produit incolore s'élevait alors à 1,427. La teneur en toluène s'élevait à 2 ppm.

5 g supplémentaires du gâteau de filtrage séché en poudre ont été chauffés dans un flacon de 250 ml sur un rotavapor tournant sur lui-même pendant 48 heures dans un bain d'huile à 20 mbar (d'abord 2 heures à 180 °C, ensuite 2 heures à 200 °C, le reste du temps à 240 °C). La η_{rel} du produit incolore avait atteint 1,263, la teneur en toluène s'élevait à 3 ppm. Il n'a pas été décelé d'halogènes dans les produits formés.

Exemple 2

L'exemple 1 a été répété, mais en remplaçant le toluène par 250 ml d'anisol. Dans ce cas, la réaction en interphase n'a pas provoqué de précipitation de substances solides. La phase organique du dépôt a été traitée comme dans l'exemple 1, deux fois 5 g faisant respectivement l'objet d'une condensation subséquente en fusion et en phase solide dans les conditions de l'exemple 1.

La η_{rel} s'élevait de 1,085 à 1,318 et, en phase solide, à 1,257. La teneur en anisol s'élevait après condensation subséquente de la masse en fusion à 7 ppm, après la condensation subséquente de la substance en phase solide entre 4 et 4 ppm. Tous les produits formés étaient incolores. Il n'a pas été décelé d'halogènes dans les produits formés.

Exemple 3

L'exemple 1 a été répété, mais en remplaçant le BPA par 0,1 mole de bis-(4-hydroxyphényl)-éther et le toluène par du cyclohexane. Dans ce cas, seul une trace de substance a été dissoute dans la phase organique. Comme à l'exemple 1, un gâteau de filtrage d'oligomères de η_{rel} de 1,062 a été obtenu.

La condensation ultérieure en fusion et en phase solide a donné des produits incolores avec η_{rel} de 1,419 et 1,307 et la teneur en cyclohexane dans les deux cas était inférieure à 2 ppm. Il n'a pas été décelé d'halogènes dans les produits formés.

Exemple 4

L'exemple 2 a été répété, mais 12,5 g de phosgène seulement ont été mis en oeuvre et la phase organique n'a été lavée que brièvement. La η_{rel} de l'oligocarbonate s'élevait à 1,073. 8,7 % de l'ensemble des radicaux de fin

de chaîne étaient des radicaux de fin de chaîne OH. La teneur en sodium des oligomères variait entre 6 et 7 ppm.

La η_{rel} atteignait en cas de condensation subséquente en fusion 1,36 et en phase solide 1,263.

Exemple comparatif 1

L'exemple 1 a été répété, mais seulement 0,28 g de phénol ont été utilisés (= env. 3 % en mole par rapport au BPA). Dans ce cas, la phase de toluène ne contenait que des traces de substance solide après accomplissement de la réaction. La substance du gâteau de filtrage possédait une η_{rel} de 1,091 et s'avérait impossible à condenser ultérieurement. Elle brunissait en cas de tentative de condensation subséquente avec le temps.

Revendications

1. Procédé en deux étapes de fabrication de polycarbonates aromatiques sans halogènes, caractérisé en ce que, dans la première étape, un condensat préalable oligomère partiellement cristallin est fabriqué selon le procédé d'interphase en mettant en oeuvre un solvant organique sans halogènes peu mélangeable à l'eau et, dans une deuxième étape, peut faire l'objet d'une condensation subséquente en fusion ou en phase solide pour former un polycarbonate aromatique de poids moléculaire élevé.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le carbonate oligomère fabriqué à l'étape 1 possède une $\bar{M}_w$ de l'ordre de 1.000 à 15.000 et des radicaux en fin de chaîne permettant une condensation subséquente.

3. Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que les carbonates oligomères de la première étape de l'invention possèdent des radicaux phénylcarbonate et/ou alkylcarbonate en fin de chaîne et, éventuellement, en partie, des radicaux OH en fin de chaîne.

4. Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que les carbonates oligomères de la première étape selon l'invention contiennent en parts presque équimolaires, des radicaux d'ester carboné en fin de chaîne et des radicaux arylcarbonate ou alkylcarbonate en fin de chaîne.

5. Procédé selon les revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les carbonates oligomères de la première étape du procédé contiennent dans une proportion pouvant atteindre 45 % de tous les radicaux de fin de

chaîne des radicaux OH en plus des radicaux phénylcarbonate et/ou alkylcarbonate.

6. Procédé selon les revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les oligocarbonates de la première étape du procédé contiennent pour la condensation subséquente 1 ppm à 1 % en poids de catalyseurs de condensation.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que les catalyseurs utilisés peuvent par exemple être, ensemble ou séparément, des hydroxydes alcalins, des hydroxydes alcalino-terreux, leurs carbonates, bicarbonates, leurs acétates, la quinoléine, la triphénylphosphine, les composés organiques de titane et/ou d'étain.

8. Polycarbonates préparés selon le procédé des revendications 1 à 7.

Numero de la demande nationale

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

BE 9001157
BO 2631

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.5)
D,X	EP-A-0 338 085 (ASAHI KASEI KOGYO K.K.) * Revendications 1,5,26-27; page 16, lignes 30-37 *	1	C 08 G 64/24 C 08 G 64/30
D,Y	* Revendications 1,5,9-10,12,20,26-27; page 10, ligne 42 - page 11, ligne 16 * & WO-A-89 02 904	1-8	
Y	ENGLISH ABSTRACTS OF SELECTED ARTICLES FROM SOVIET BLOC AND MAINLAND CHINA TECHNICALS JOURNALS. Series II - Chemistry, vol. 141. no. 25, février 1963, page 153, US Department of Commerce, Washington, US; I.P. LOSEV et al.: "Preparation of polycarbonates by ester interchange between low-molecular polymers", & PLASTICHESKIYE MASSAY, NO. 6, 1962, 15-17 * Résumé *	1-8	
P,X	WO-A-9 007 536 (ASAHI KASEI KOGYO K.K.) * Revendications 42-44; page 20, ligne 18 - page 22, ligne 1; page 82, lignes 17-24; page 57, ligne 18 - page 60, ligne 19 *	1-8	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5) C 08 G

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
15-11-1991	MIAO K.Y-P.

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

EPO FORM 1503 03.82 (P0448)

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

BE 9001157
BO 2631

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 22/11/91
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- 0338085	25-10-89	WO-A-	8902904	06-04-89
		JP-A-	1158033	21-06-89
		US-A-	4948871	14-08-90
WO-A- 9007536	12-07-90	JP-A-	3068627	25-03-91
		JP-A-	3059028	14-03-91
		JP-A-	2180925	13-07-90
		CA-A-	2000163	27-06-90
		EP-A-	0403657	27-12-90

EPO FORM P0463