



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1012775A3

NUMERO DE DEPOT : 09900463

Classif. Internat. : C08L

Date de délivrance le : 06 Mars 2001

Le Ministre des Affaires Economiques,

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 06 Juillet 1999 à 10H00 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : SOLVAY POLYOLEFINS EUROPE-BELGIUM (Société Anonyme)
rue du Prince Albert 44, B-1050 BRUXELLES(BELGIQUE)

représenté(e)(s) par : MARCKX Frieda, SOLVAY - Département Prop. Indus., Rue de Ransbeek, 310 - 1120 BRUXELLES.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : COMPOSITIONS SOUPLES A BASE DE POLYMERES DU PROPYLENE.

INVENTEUR(S) : Mikielski Raymond, rue du Gris Moulin 51, B-1310 La Hulpe (BE); Costa Jean-Louis, Vinkenstraat 38, B-1850 Grimbergen (BE)

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) demandeurs(s).

Bruxelles, le 06 Mars 2001
PAR DELEGATION SPECIALE :

Compositions souples à base de polymères du propylène

La présente invention concerne des compositions souples à base de polymères du propylène. Elle concerne plus particulièrement des compositions souples à base de copolymères statistiques du propylène et de plastomères exemptes de fractions élastomériques.

5 Les polymères et les compositions polymériques souples trouvent des débouchés multiples dans des domaines aussi divers que ceux des films, des feuilles, du recouvrement de sols, des câbles, etc. Pour ces applications, on a souvent recours à des polymères plastifiés du chlorure de vinyle. Toutefois, ces derniers peuvent poser des problèmes liés à la migration des plastifiants utilisés
10 pour les assouplir ou encore à l'émission de produits chlorés lors de leur incinération.

A titre d'alternative, on a déjà proposé de recourir à des polymères du propylène dits souples tels que des copolymères à blocs du propylène comprenant des fractions cristallines et/ou semi-cristallines et des fractions
15 élastomériques (cf. par exemple EP-A-373660 et EP-A-416379). On a également déjà proposé de produire des compositions souples par mélange de copolymères à blocs du propylène contenant des fractions élastomériques avec des plastomères constitués de copolymères de l'éthylène avec des alpha-oléfinés produits à l'intervention de catalyseurs métallocènes (WO 98/54260).

20 La présente invention vise à procurer de nouvelles compositions souples à base de polymères du propylène exemptes de fractions élastomériques.

A cet effet, l'invention concerne des compositions souples à base de polymères du propylène exemptes de fractions élastomériques comprenant :

- A) de 10 à 90 parties en poids de copolymère statistique du propylène et d' au
25 moins un comonomère choisi parmi l'éthylène et les alpha-oléfinés en C₄ à C₈ ayant une température de fusion au moins égale à 100°C et ne dépassant pas 140°C et un indice de fluidité mesuré à 230°C sous une charge de 2,16 kg (norme ASTM D 1238,1986) de 0,5 à 15 g/10 min et
- B) de 90 à 10 parties en poids de plastomère produit à l'intervention d'un
30 catalyseur métallocène et constitué d'un copolymère statistique d'éthylène et d'au moins une alpha-oléfine en C₃ à C₁₀ ayant une densité de 0,860 à 0,920 g/cm³, un indice de fluidité en fondu mesuré à 190°C sous une charge de

2,16 kg (norme ASTM D 1238, 1986) de 0,5 à 30 g/10 min, une distribution des masses moléculaires M_w/M_n au plus égale à 4.

La teneur globale en unités monomériques dérivées de l'éthylène et/ou d'alpha-oléfines en C₄ à C₈ du copolymère statistique du propylène A) est généralement comprise entre 3 et 20 % en poids.

Le ou les comonomères du propylène entrant dans la composition du copolymère statistique A) sont généralement choisis parmi l'éthylène et les alpha-oléfines en C₄ à C₆. On donne la préférence à l'éthylène, au butène et à l'hexène et, en particulier à l'éthylène et au butène.

Les copolymères statistiques du propylène A) mis en oeuvre dans les compositions selon l'invention présentent avantageusement une température de fusion au moins égale à 105°C. Le plus souvent, celle-ci ne dépasse pas 135°C.

Une première famille de copolymères statistiques du propylène A) qui conviennent bien pour produire des compositions souples selon l'invention est constituée par les copolymères de propylène et d'éthylène contenant de 3 à 6 % en poids et plus particulièrement encore de 3,5 à 5,5 % en poids d'unités monomériques dérivées de l'éthylène. Cette famille de copolymères statistiques du propylène procure des compositions souples présentant une excellente tenue à la température (maintien de la souplesse à température élevée).

Une deuxième famille de copolymères statistiques du propylène A) qui conviennent bien pour produire des compositions souples selon l'invention est constituée par les copolymères de propylène et de butène contenant de 14 à 20 % en poids d'unités monomériques dérivées du butène. Cette famille de copolymères statistiques du propylène procure des compositions à souplesse plus élevée que les copolymères précités à l'éthylène, mais leur résistance thermique est un peu moindre.

Une troisième famille de copolymères statistiques du propylène A) qui conviennent bien pour produire des compositions souples selon l'invention est constituée par les terpolymères de propylène, d'éthylène et de butène contenant de 0,5 à 2,5 % en poids d'unités monomériques dérivées de l'éthylène et de 5 à 15 % en poids d'unités monomériques dérivées du butène.

Les copolymères statistiques du propylène A) qui sont tout particulièrement préférés dans le cadre de la présente invention sont les copolymères statistiques de propylène et d'éthylène.

Les copolymères statistiques du propylène A) présentent généralement un module en flexion (EMod) mesuré à 23°C selon la norme ASTM D 790M

d'environ 400 à 800 MPa. Ils présentent avantageusement un indice de fluidité mesuré à 230°C sous une charge de 2,16 kg (norme ASTM D 1238,1986) ne dépassant pas 10g/10 min. Par ailleurs, on donne la préférence à des copolymères statistiques du propylène A) qui présentent une répartition homogène des unités monomériques dérivées du (des) comonomère(s) (isotactiques).

Les copolymères statistiques du propylène A) entrant dans les compositions souples selon l'invention peuvent être produits par tout procédé connu pour la copolymérisation du propylène avec de l'éthylène et/ou des alpha-oléfines, tel que par exemple par un procédé en phase gazeuse ou encore en phase liquide en dispersion dans du monomère liquide et au moyen de tout système catalytique de type Ziegler-Natta connu suffisamment actif et productif, permettant de polymériser du propylène sous forme stéréospécifique et pouvant incorporer dans le polymère les quantités requises d'éthylène et/ou d'alpha-oléfine.

A titre d'exemple, les copolymères statistiques (A) préférés sont avantageusement obtenus par copolymérisation de propylène et d'éthylène au moyen de systèmes catalytiques comprenant un solide à base de trichlorure de titane, un alkylaluminium et éventuellement un donneur d'électrons. Ces systèmes catalytiques ont notamment été décrits dans les demandes de brevet EP-A-0261727 et EP-A-0334411 et dans les brevets USA-A-5204305 et US-A-4210729 (SOLVAY POLYOLEFINS EUROPE - BELGIUM). A même teneur globale en éthylène, les copolymères statistiques de propylène et d'éthylène produits à l'intervention de tels systèmes catalytiques présentent, par rapport aux copolymères produits à l'intervention de catalyseurs dits supportés, une meilleure statistique, une teneur réduite en oligomères et une meilleure morphologie des poudres. Les copolymères statistiques de propylène et d'éthylène tout particulièrement préférés répondent à l'équation:

$$[C_{2x5+}] \leq 0,0094 [C_{2x3}]^2 - 0,0054 [C_{2x3}] + 0,0375$$

dans laquelle $[C_{2x5+}]$ et $[C_{2x3}]$, exprimés en g/kg et évalués par spectrométrie d'absorption dans l'infra-rouge, représentent respectivement :

$[C_{2x5+}]$: la teneur en unités éthyléniques correspondant à l'insertion de deux ou plus de deux unités éthyléniques entre deux unités propyléniques, mesurée à 720cm^{-1} , et

$[C_{2x3}]$: la teneur en unités éthyléniques correspondant à l'insertion d'une unité éthylénique entre deux unités propyléniques, mesurée au maximum d'absorption aux environs de 732cm^{-1} .

La teneur globale du plastomère B) en unités monomériques dérivées des alpha-oléfinés en C₃ à C₁₀ est généralement comprise entre 2,5 et 13 moles %.

Le ou les comonomères de l'éthylène entrant dans la composition du plastomère B) produit à l'intervention d'un catalyseur métallocène sont généralement choisis parmi les alpha-oléfinés en C₃ à C₈. Avantagement, ils sont choisis parmi les alpha-oléfinés telles que le propylène, le butène, l'hexène et l'octène et, de préférence, parmi le butène et l'octène. Un comonomère tout particulièrement préféré est l'octène. Le plastomère B) présente en général un pic de fusion unique dans la région de 50 à 110°C. De préférence, celui-ci se situe entre 60 et 105°C.

Le plastomère B) présente, de préférence, une densité s'élevant à une valeur allant de 0,865 à 0,905 g/cm³. Son indice de fluidité en fondu mesuré à 190°C sous une charge de 2,16 kg (norme ASTM D 1238) est, de préférence, inférieur à 20 g/10 min et, plus particulièrement encore inférieur à 10 g/10 min.

Les plastomères B) qui sont impérativement produits à l'intervention d'un catalyseur métallocène présentent des propriétés distinctes de celles des copolymères d'éthylène ayant des densités et des indices de fluidité similaires mais qui sont produits à l'intervention de catalyseurs multisites, tels que les catalyseurs Ziegler-Natta. Ils sont notamment caractérisés par une distribution étroite des masses moléculaires et une répartition homogène des comonomères. La distribution des masses moléculaires M_w/M_n est le plus souvent inférieure à 3,5 et au moins égale à 1,7. De préférence, elle se situe entre 3 et 1,8. Les plastomères B) sont par ailleurs caractérisés par un indice de la largeur de distribution du comonomère ("comonomer distribution breath index= CDBI") supérieur à 60. De préférence, cet indice est supérieur à 80 et plus particulièrement encore à 90.

A même teneur en comonomères, les plastomères produits à l'intervention de métallocènes présentent par rapport aux plastomères produits à l'intervention de catalyseurs multisites, tels que les catalyseurs Ziegler-Natta, une meilleure statistique, une teneur réduite en oligomères et une meilleure morphologie de poudre (poudre "free flowing").

Les plastomères B) mis en oeuvre dans les compositions souples selon l'invention constituent des produits connus et commerciaux. A titre d'exemples de plastomères B) convenant particulièrement bien pour réaliser les compositions souples selon l'invention, on peut mentionner les plastomères commerciaux

vendus par EXXON sous la marque "EXACT". Ceux-ci se présentent à l'état de granules s'écoulant librement ("free flowing").

Les compositions souples selon l'invention comprennent avantagement de 80 à 20 parties en poids de copolymère statistique de propylène A) et de 20 à 80 parties en poids de plastomère B) et, plus particulièrement encore de 70 à 30 parties en poids de copolymère statistique A) et de 30 à 70 parties en poids de plastomère B).

Les propriétés des compositions souples selon l'invention, et notamment leur souplesse et leur tenue à la température, sont modulables en fonction de la teneur relative des constituants polymériques A) et B) et de la nature de chacun d'eux. En général, les compositions souples selon l'invention présentent un module en flexion (EMod) mesuré à 23°C selon la norme ASTM D 790M au plus égal à 500 MPa, le plus souvent à 450MPa. Celui-ci est en général au moins égal à 50 MPa.

Les compositions souples selon l'invention présentent un excellent compromis entre la souplesse, la résistance aux chocs à froid et la tenue à la température dans une large plage d'utilisation (maintien de faibles modules à température élevée). En particulier, elles présentent à la fois une souplesse et une résistance aux chocs à froid nettement améliorées par rapport aux copolymères statistiques du propylène A) et une tenue thermique (maintien de faibles modules en flexion à des températures supérieures à 80°C) nettement améliorée par rapport aux plastomères B). En outre, elles sont transparentes et contiennent des teneurs réduites en oligomères (C₁₂-C₅₄). En général, celle-ci ne dépasse pas 1250 ppm et le plus souvent 1000 ppm.

Le mode d'obtention des compositions selon l'invention n'est pas critique. Celles-ci peuvent donc être fabriquées par tous les procédés classiques connus de mélange de polymères en fondu. Le plus souvent, le mélange en fondu du copolymère statistique du propylène A) et du plastomère B) est réalisé dans des conditions de température et de durée telles qu'elles induisent la fusion au moins partielle du copolymère statistique du propylène A). De préférence, elles sont telles qu'il y ait fusion complète du copolymère statistique du propylène.

Généralement, le mélange est effectué à une température ne dépassant pas 350°C; le plus souvent cette température ne dépasse pas 300°C; de préférence elle ne dépasse pas 250°C. La température minimale à laquelle le mélange en fondu est effectué est généralement supérieure ou égale à 100°C, le plus souvent cette température est supérieure ou égale à 130°C; de préférence elle est

supérieure ou égale à 140°C. On obtient de bons résultats lorsque cette température est supérieure ou égale à 200°C et ne dépasse pas 240°C.

La durée du mélange est choisie en fonction de la nature des constituants polymériques A) et B) et de la température du mélange. La durée optimale pourra
5 être évaluée avantageusement par des essais préalables.

Le mélange du copolymère statistique A) et du plastomère B) peut être effectué dans tout dispositif connu à cet effet. Ainsi, on peut utiliser des malaxeurs internes ou externes. Les malaxeurs internes sont les plus appropriés et parmi ceux-ci les malaxeurs continus tels que les extrudeuses. Les extrudeuses
10 pouvant convenir sont notamment les extrudeuses monovis, les extrudeuses du type co-malaxeur, les extrudeuses bi-vis co-rotatives ou contrarotatives, interpénétrées ou non interpénétrées, et les extrudeuses du type multi-vis. On utilise, de préférence, une extrudeuse du type bi-vis.

Au cours de l'opération de mélange du copolymère statistique du
15 propylène A) et du plastomère B), on peut bien entendu incorporer à la composition divers additifs, tels que, à titres d'exemples non limitatifs, des agents stabilisants, des antiaçides, des antioxydants, des colorants organiques ou minéraux, des matériaux de charge, tels que du talc ou des fibres de verre ... En général, le copolymère statistique du propylène A) et le plastomère B) sont les
20 seuls constituants polymériques des compositions selon l'invention.

Les compositions selon l'invention peuvent être utilisées comme constituant (par exemple comme mélange-maître) pour produire ultérieurement d'autres compositions.

Les compositions souples selon l'invention peuvent être mises en oeuvre
25 par tous les procédés classiques de transformation des matières thermoplastiques, tels que par exemple par moulage, par extrusion ou par injection, et sur tous les appareillages utilisés habituellement pour la transformation des matières thermoplastiques.

Les compositions souples à base de polymères du propylène selon
30 l'invention conviennent à la réalisation de nombreux articles façonnés souples. Elles conviennent, notamment, pour la fabrication de films, de feuilles souples et de câbles (gainage et isolation). Elles conviennent également pour la fabrication de revêtement de sols, de tubes et de profilés. Les compositions souples selon l'invention conviennent particulièrement bien pour la fabrication, par extrusion,
35 de films et de feuilles souples, ainsi que de câbles et en particulier de films et de

feuilles souples, ainsi que de câbles présentant un module en flexion (EMod) mesuré à 23°C selon la norme ASTM D 790M au plus égal à 450MPa.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention.

Les exemples 1 et 2 illustrent des compositions selon l'invention
5 contenant un copolymère statistique du propylène (copolymère A) et un
plastomère produit à l'intervention d'un catalyseur métallocène (plastomère B).
L'exemple 3 donné à titre comparatif concerne le copolymère A seul.

Dans l'exemple 1, on a préparé une composition contenant 50 parties en
poids de copolymère A et 50 parties en poids de plastomère B. Dans l'exemple 2,
10 on a préparé une composition contenant 70 parties en poids de copolymère A et
30 parties en poids de plastomère B.

Dans les exemples 1, 2 et 3, on a utilisé à titre de copolymère statistique
du propylène A) un copolymère de propylène et d'éthylène contenant 4,3 % en
poids d'éthylène présentant les caractéristiques suivantes :

- 15 - Température de fusion : 132°C
- Indice de fluidité en fondu
(230°C, 2,16 kg-norme ASTM D 1238, 1986) : 4,50 g/10 min
- Rapport $[C_{2x3}] / [C_{2x5+}]$: 35 / 8

Dans les exemples 1 et 2, on a utilisé le plastomère EXACT 8201,
20 copolymère d'éthylène et d'octène, présentant les caractéristiques suivantes :

- Densité : 0,882 g/cm³
- Indice de fluidité en fondu
(à 190°C, 2,16 kg - norme ASTM D 1238, 1986) : 1g/10 min
- Rapport M_w/M_n : environ 2,4

25 Les compositions selon les exemples 1 à 3 contenaient, outre le(s)
constituant(s) polymérique(s) précisé(s) ci-dessus, 2000 ppm d'antioxydant et
1000 ppm d'antiacide.

Les compositions ont été préparées par mélange des ingrédients et
extrusion du mélange dans une extrudeuse à double vis Clextral BC45 avec une
30 température matière de 209°C. Le fourreau de l'extrudeuse comprend 7 modules
(six éléments chauffants et une filière conique chauffante de 6 joncs-trous de 4
mm). Les éléments de vis ont un diamètre de 55 mm et la longueur totale de la
vis est 30D. Le profil des températures de la vis d'extrusion a été comme suit :

- Zone 1 : 81°C
35 Zone 2 : 170°C
Zone 3 : 179°C

- Zone 4 : 199°C
 Zone 5 : 199°C
 Zone 6 : 199°C
 Zone 7 : 198°C
 5 Zone 8 : 200°C

A partir des granules extrudés, on a évalué différentes propriétés des compositions selon les exemples 1 et 2 et du copolymère de propylène selon l'exemple 3 (comparatif) dont les résultats sont consignés dans le Tableau I. Les normes utilisées pour ces évaluations y figurent également. Pour ce qui concerne la désorption thermique, laquelle est une mesure de la teneur en oligomères, celle-ci a été effectuée par chromatographie en phase gazeuse sous helium à 275°C. Les oligomères (C₁₂-C₅₄), extraits à 275°C, ont été piégés à basse température (-196°C) avant d'être rechauffés à 350°C et envoyés dans la colonne de chromatographie gazeuse.

15

Tableau 1

Propriété évaluée	Norme	Unité	N° de l'exemple		
			1	2	3
Indice de fluidité en fondu (230 °C, 2,16 kg)	ASTM D 1238	g/10 min	~ 3,5	~ 3,5	~ 4,5
Module en flexion à 23°C	ASTM D 790 M	MPa	275	400	700
Résistance aux chocs à -40°C (barreau entaillé)	ISO 180/1A	°C	pas de rupture	pas de rupture	rupture
Température de fragilité	ASTM D 746	°C	< -60	-45	0
Résistance à la traction	ASTM D 638 M	MPa	19	24	21
Allongement à la rupture	ASTM D 638 M	%	> 600	> 600	> 600
Température de fusion	ASTM D 3418	°C	133	133	133
Température de ramollissement Vicat	ASTM D 1525	°C	78	94	120
Température de distorsion à la chaleur (HDT)	ASTM D 648	°C	36	38	ND *
Dureté Shore D à 23°C	ASTM D 2240	°C	47	51	62
Désorption thermique (oligomères C ₁₂ -C ₅₄)	cf. ci-dessus	mg/kg	650	700	850

* ND : non déterminée

RE V E N D I C A T I O N S

1 - Compositions souples à base de polymères du propylène exemptes de fractions élastomériques comprenant :

- 5 A) de 10 à 90 parties en poids de copolymère statistique du propylène et d'au moins un comonomère choisi parmi l'éthylène et les alpha-oléfinés en C₄ à C₈ ayant une température de fusion au moins égale à 100°C et ne dépassant pas 140°C et un indice de fluidité mesuré à 230°C sous une charge de 2,16 kg (norme ASTM D 1238,1986) de 0,5 à 15 g/10 min et
- 10 B) de 90 à 10 parties en poids de plastomère produit à l'intervention d'un catalyseur métallocène et constitué d'un copolymère statistique d'éthylène et d'au moins une alpha-oléfine en C₃ à C₁₀ ayant une densité de 0,860 à 0,920 g/cm³, un indice de fluidité en fondu mesuré à 190°C sous une charge de 2,16 kg (norme ASTM D 1238, 1986) de 0,5 à 30 g/10min, une distribution des masses moléculaires M_w/M_n au plus égale à 4.

- 15 2 - Compositions souples à base de polymères du propylène suivant la revendication 1, caractérisées en ce que le copolymère statistique du propylène est choisi parmi les copolymères de propylène et d'éthylène contenant de 3 à 6 % en poids d'unités monomériques dérivées de l'éthylène.

- 20 3 - Compositions souples à base de polymères du propylène suivant la revendication 1, caractérisées en ce que le copolymère statistique du propylène est choisi parmi les copolymères de propylène et de butène contenant de 14 à 20 % en poids d'unités monomériques dérivées du butène.

- 25 4 - Compositions souples à base de polymères du propylène suivant la revendication 1, caractérisées en ce que le copolymère statistique du propylène est choisi parmi les terpolymères de propylène, d'éthylène et de butène contenant de 0,5 à 2,5 % en poids d'unités monomériques dérivées de l'éthylène et de 5 à 15 % en poids d'unités monomériques dérivées du butène.

- 30 5 - Compositions souples à base de polymères du propylène suivant les revendications 1 à 4, caractérisées en ce que le copolymère statistique du propylène présente un module en flexion (EMod) mesuré à 23°C selon la norme ASTM D 790M d'environ 400 à 800 MPa et un indice de fluidité mesuré à 230°C

sous une charge de 2,16 kg (norme ASTM D 1238-1986) ne dépassant pas 10 g/min.

5 6 - Compositions souples à base de polymères du propylène suivant la revendication 1, caractérisées en ce que le plastomère est constitué d'un copolymère statistique d'éthylène et d'une alpha-oléfine contenant de 2,5 à 13 moles % d'alpha-oléfine choisie parmi le butène et l'octène.

7 - Compositions souples à base de polymères du propylène suivant les revendications 1 et 6, caractérisées en ce que le plastomère est constitué d'un copolymère statistique d'éthylène et d'octène.

10 8 - Compositions souples à base de polymères du propylène suivant les revendications 1, 6 et 7, caractérisées en ce que le plastomère présente une densité de 0,865 à 0,905 g/cm³, un indice de fluidité mesuré à 190°C sous une charge de 2,16 kg (norme ASTM D 1238-1986) inférieur à 20 g/10min et une distribution des masses moléculaires M_w/M_n inférieure à 3,5 et au moins égale à
15 1,7.

9 - Compositions souples à base de polymères du propylène suivant les revendications 1 à 8, caractérisées en ce qu'elles contiennent de 80 à 20 parties de copolymère statistique du propylène et de 20 à 80 parties de plastomère produit à l'intervention d'un catalyseur métallocène.

20 10 - Compositions souples à base de polymères du propylène suivant les revendications 1 à 9, caractérisées en ce qu'elles présentent un module en flexion (EMod) mesuré à 23°C selon la norme ASTM D 790M au plus égal à 450MPa.

25 11 - Utilisation des compositions souples suivant les revendications 1 à 10 pour la fabrication de films et de feuilles souples présentant un module en flexion (EMod) mesuré à 23°C selon la norme ASTM D 790M au plus égal à 450 MPa.

12 - Utilisation des compositions souples suivant les revendications 1 à 10 pour la fabrication de câbles présentant un module en flexion (EMod) mesuré à 23°C selon la norme ASTM D 790M au plus égal à 450 MPa.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BO 7507
BE 9900463

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.7)
X	EP 0 850 756 A (JAPAN POLYCHEM CORP) 1 juillet 1998 (1998-07-01) * page 2, ligne 14 - ligne 15; revendications; tableaux * ---	1-11	C08L23/04 C08L23/10 //(C08L23/04, 23:10), (C08L23/10, 23:04)
X	EP 0 704 462 A (MITSUI PETROCHEMICAL IND) 3 avril 1996 (1996-04-03) * revendications * ---	1-10	
X	US 5 856 406 A (BETSO STEPHEN R ET AL) 5 janvier 1999 (1999-01-05) * colonne 1, ligne 60 - ligne 61 * * colonne 2, ligne 18 - ligne 23 * * colonne 8, ligne 16 - ligne 40; revendications; exemple 1; tableaux 12-16 * ---	1-12	
A	US 5 389 448 A (SCHIRMER HENRY G ET AL) 14 février 1995 (1995-02-14) *, phrase 14 - phrase 34; revendications 1-3 * -----	1-11	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
			C08L

Date d'achèvement de la recherche

8 mars 2000

Examineur

Clemente Garcia, R

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

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

BO 7507
BE 9900463

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

08-03-2000

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0850756	A	01-07-1998	JP 10180962 A	07-07-1998
			JP 10180909 A	07-07-1998

EP 0704462	A	03-04-1996	DE 69506821 D	04-02-1999
			DE 69506821 T	10-06-1999
			US 5854354 A	29-12-1998
			CA 2157400 A	12-10-1995
			CN 1122140 A	08-05-1996
			WO 9527740 A	19-10-1995

US 5856406	A	05-01-1999	CA 2142733 A	31-03-1994
			DE 69322871 D	11-02-1999
			DE 69322871 T	12-05-1999
			EP 0660859 A	05-07-1995
			EP 0877050 A	11-11-1998
			ES 2126002 T	16-03-1999
			FI 951192 A	14-03-1995
			JP 8501343 T	13-02-1996
			WO 9406859 A	31-03-1994
			US 5576374 A	19-11-1996
			US 5681897 A	28-10-1997
			US 5688866 A	18-11-1997
			US 5925703 A	20-07-1999

US 5389448	A	14-02-1995	AT 137519 T	15-05-1996
			AT 185743 T	15-11-1999
			AU 639585 B	29-07-1993
			AU 8242791 A	20-02-1992
			CA 2048296 A	14-02-1992
			CS 9102496 A	15-04-1992
			DE 69119166 D	05-06-1996
			DE 69119166 T	21-11-1996
			DE 69131731 D	25-11-1999
			EP 0474376 A	11-03-1992
			EP 0700778 A	13-03-1996
			FI 913807 A	14-02-1992
			HK 20397 A	20-02-1997
			HU 62923 A	28-06-1993
			JP 4248855 A	04-09-1992
			NZ 239336 A	26-10-1993
PL 291407 A	04-05-1992			
SG 48984 A	18-05-1998			
