



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Numéro de publication : **0 441 675 A1**

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt : **91400192.0**

(51) Int. Cl.⁵ : **D06M 14/04, D06M 14/22, D06M 16/00**

(22) Date de dépôt : **29.01.91**

(30) Priorité : **05.02.90 FR 9001622**

(43) Date de publication de la demande :
14.08.91 Bulletin 91/33

(84) Etats contractants désignés :
CH DE DK ES GB IT LI NL SE

(71) Demandeur : **Centre Technique Industriel dit:
INSTITUT TEXTILE DE FRANCE
280, avenue Aristide Briand B.P. 141
F-92223 Bagneux Cédex (FR)**

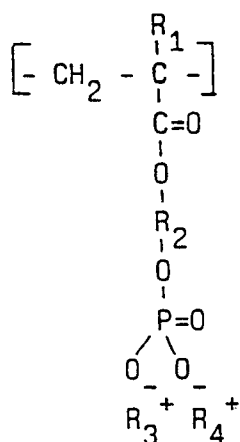
(72) Inventeur : **Chatelin, Roger
36, Allée des Monts D'or, Bois Dieu
F-69380 Lissieu par Lozanne (FR)**

Inventeur : **Gavet, Louis
110, rue du Docteur Locard
F-69005 Lyon (FR)
Inventeur : Wattiez, Daniel
4, Allée du Bois d'Ars, Bois Dieu
F-69380 Lissieu par Lozanne (FR)
Inventeur : Combes, Jean-François
38, quai St Vincent
F-69001 Lyon (FR)
Inventeur : Massolo, Robert
45, rue Berthelot
F-69300 Oullins (FR)**

(74) Mandataire : **Descourtieux, Philippe et al
CABINET BEAU de LOMENIE 55 rue
d'Amsterdam
F-75008 Paris (FR)**

(54) **Matériau polymérique à greffons phosphatés et utilisations.**

(57) Au moins certains greffons du matériau polymérique greffé selon l'invention sont constitués de motifs phosphatés de formule générale :

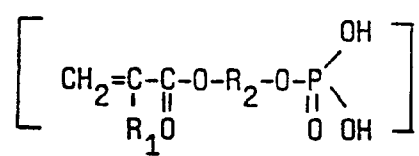


dans laquelle R₁ est H ou un alkyle, R₂ un alkylène, un oxyde et/ou polyoxyde d'alkylène et R₃⁺ et R₄⁺ sont soit distincts et choisis parmi H⁺, des ions métalliques monovalents, des cations comportant N⁺, soit confondus, R₃R₄²⁺ étant un ion métallique divalent.

Les utilisations de ce matériau sont multiples : comme échangeur d'ions à pH large, R₃⁺ et R₄⁺ étant H⁺ ; comme antiseptiques, R₃⁺ et R₄⁺ étant des ions métalliques à activités antiseptiques comme Ag⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, ou des ammoniums quaternaires ou la chlorhexidine ; comme substitut osseux, R₃R₄²⁺ étant Ca²⁺ ; comme composite sans liant, le taux de greffage étant au moins de 20%. Le matériau polymérique de départ est par exemple à base de polypropylène, de cellulose ou de soie.

De préférence le procédé consiste à greffer le matériau à l'aide d'un ester éthylénique de l'acide phosphorique de formule générale :

EP 0 441 675 A1



MATERIAU POLYMERIQUE A GREFFONS PHOSPHATES ET UTILISATIONS

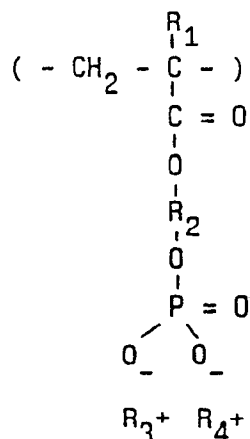
La présente invention concerne un matériau polymérique, notamment textile, sur la structure polymérique duquel ont été implantées par la technique de greffage des chaînes à motifs répétitifs, dénommées greffons. Elle concerne plus particulièrement un matériau polymérique greffé dont au moins certains greffons sont constitués de la succession de motifs phosphatés, ainsi que diverses utilisations de ce matériau.

La technique de greffage est bien connue. Elle consiste par exemple à activer un matériau polymérique puis à mettre le matériau activé en contact avec une solution d'un monomère polymérisable dans des conditions de température et de durée bien précises. L'activation a pour effet de créer des sites radicalaires sur le matériau, à partir desquels se développe la réaction de polymérisation du monomère.

Le greffage permet le plus souvent de conserver les caractéristiques propres au matériau de départ tout en lui conférant des caractéristiques nouvelles dues à la présence des greffons. En particulier cette technique a été mise en oeuvre pour modifier l'affinité tinctoriale d'un textile ou pour donner à un matériau des propriétés d'échanges d'ions. Dans chaque cas, il est nécessaire de déterminer le monomère polymérisable adapté pour donner au matériau greffé les propriétés recherchées.

Le but que s'est fixé le demandeur est de proposer un matériau polymérique greffé pouvant répondre à un grand nombre d'utilisations différentes.

Ce but est atteint par le matériau polymérique greffé selon l'invention, dans lequel au moins certains greffons sont constitués d'une succession de motifs phosphatés de formule :



dans laquelle R_1 est choisi parmi le groupe constitué par H et les alkyles, R_2 est choisi parmi le groupe des alkylènes et des oxydes et/ou polyoxydes d'alkylènes, et R_3^+ et R_4^+ sont soit distincts l'un de l'autre, chacun étant choisi parmi le groupe constitué par H^+ , les ions métalliques monovalents, les cations comportant N^+ , soit confondus et dans ce cas $\text{R}_3\text{R}_4^{2+}$ est un ion métallique divalent.

A la connaissance du demandeur, si les monomères phosphatés sont connus en eux-mêmes, ils n'ont jamais été mis en oeuvre dans une réaction de greffage pour donner un matériau polymérique greffé selon l'invention, qui présente de multiples utilisations.

Selon une première utilisation, R_3^+ et R_4^+ sont H^+ et le matériau polymérique est utilisable comme échangeur d'ions dans un milieu qui peut avoir un pH extrême, soit très acide (pH 0) soit très alcalin (pH 12). La terminaison phosphatée ($-\text{PO}_3\text{H}_2$) du motif du greffon présente la particularité d'avoir des propriétés d'échange de cations, avec une fonction forte et une fonction plus faible, et aussi des propriétés complexantes vis-à-vis d'ions métalliques divalents.

Selon une deuxième utilisation, R_3^+ et R_4^+ ou $\text{R}_3\text{R}_4^{2+}$ sont choisis parmi des ions métalliques ayant des propriétés antiseptiques reconnues, tels que Ag^+ , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Sn^{2+} , Hg^{2+} ou parmi des molécules antiseptiques sous forme de cations, en particulier de la famille des ammoniums quaternaires et la chlorhexidine, et le matériau polymérique est utilisable comme matériau antiseptique dans un milieu dont le pH peut être compris entre 0 et 12. Si les matériaux polymériques greffés à activité antiseptique étaient connus, ils présentaient l'inconvénient majeur de ne pas pouvoir être lavés dans des conditions normales à pH alcalin ; le matériau précité de l'invention lève cette insatisfaction.

Selon une troisième utilisation, $\text{R}_3\text{R}_4^{2+}$ est Ca^{2+} , le matériau est à base d'un polymère chimiquement et biologiquement inerte, et il est utilisable comme substitut osseux. Par exemple le matériau est du polypropylène

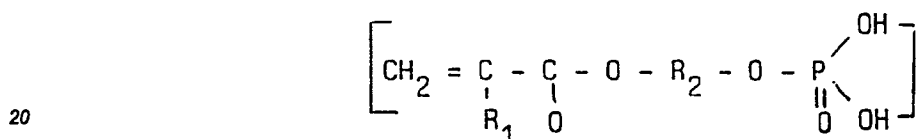
sous forme fibreuse, et le taux de greffage est supérieur à 20%.

Selon une quatrième utilisation, le matériau est à base de cellulose, le taux de greffage étant supérieur à 20% et il est utilisable comme matériau composite sans liant.

Selon une cinquième utilisation, le taux de greffage étant supérieur à 20%, le matériau polymérique greffé présente des propriétés ignifugeantes.

Selon une sixième utilisation, le matériau polymérique greffé a un aspect qui s'apparente à celui de l'ivoire. Pour cela le matériau est sous forme fibreuse, le taux de greffage est supérieur à 20%, $R_3R_4^{2+}$ est un cation choisi de préférence dans la famille des alcalino-terreux. De préférence, il comporte dans la masse fibreuse une charge minérale compatible par exemple de la poudre de kaolin.

Dans la version préférée du matériau polymérique greffé de l'invention, R_1 est CH_3 et R_2 est le groupe $(CH_2 - CH_2)$. C'est un autre objet de l'invention que de revendiquer un procédé de réalisation du matériau polymérique greffé précité. Ce procédé comprend une première étape de greffage du matériau polymérique par au moins un ester éthylénique de l'acide phosphorique de formule :



dans laquelle R_1 est choisi parmi le groupe constitué par H et les alkyles et R_2 est choisi parmi le groupe des alkylènes et des oxydes et/ou polyoxydes d'alkylène.

D'autres caractéristiques et avantages apparaîtront à la lecture de la description qui va être faite de plusieurs exemples de réalisation et d'utilisation de matériaux polymériques à greffons phosphatés, illustrés par la figure unique qui est une représentation schématique en perspective d'un objet en forme pour épuration réalisé à partir du matériau polymérique à greffons phosphatés.

1° exemple.

Le matériau polymérique est un tissu de polypropylène. Il est soumis à une irradiation électronique de 10kGy, puis plongé dans une solution de méthacrylate d'éthylène glycol phosphaté (MAEGP) contenant de 0,5 à 1g/l de sulfate de cuivre pour retarder l'homopolymérisation. La solution de MAEGP est désoxygénée par barbotage d'azote. L'ensemble est ensuite chauffé à 100°C pendant 3 heures.

Le tableau 1 ci-dessous donne les valeurs du taux de greffage (A) et de la capacité (B) de fixation des greffons en fonction des concentrations de la solution d'imprégnation en MAEGP (C_1) et en sulfate de Cuivre (C_2). Le taux de greffage T_g (A) est mesuré après extraction, il est égal à :

$$T_g = \frac{P_1 - P_0}{P_1}$$

dans lequel P_1 est le poids du matériau greffé et P_0 son poids avant greffage.

	:	-----	:	-----	:	-----	:	-----	:
	:	C_1 (%)	:	C_2 (%)	:	A (%)	:	B (méq/g)	:
	:	=====	:	=====	:	=====	:	=====	:
	:	5	:	0,5	:	28	:	1,3	:
	:	-----	:	-----	:	-----	:	-----	:
	:	10	:	0,5	:	42	:	2	:
	:	-----	:	-----	:	-----	:	-----	:
	:	15	:	1	:	52	:	2,5	:
	:	-----	:	-----	:	-----	:	-----	:

Les valeurs données pour le taux de greffage (A) sont des valeurs moyennes sur dix essais, avec une très bonne reproductibilité (écart au plus de 2%).

Ce premier exemple illustre la possibilité d'obtenir avec le MAEGP des taux de greffage très importants, conduisant à des capacités de fixation (B) élevées, à la fois en échange d'ions et en complexation.

Il est aussi à noter que la solution de MAEGP est obtenue par simple dilution d'une solution primaire concentrée à 76% qui est conservée lors de stockage sans précaution particulière autre que l'addition de 200 ppm de stabilisants.

2° exemple.

Le matériau textile est un tissu de coton. L'opération de greffage se fait par imprégnation d'une solution à 30% de MAEGP, par essorage du tissu imprégné tel que le taux d'emport soit de 100% , puis irradiation du matériel imprégné en milieu inerte sous vide.

Différents essais ont été réalisés, mettant en oeuvre des doses d'irradiation variant entre 10 et 30 kGy. Les taux de greffage obtenus sont quasiment constants, étant compris entre 15,1 et 17% quelle que soit la dose pratiquée.

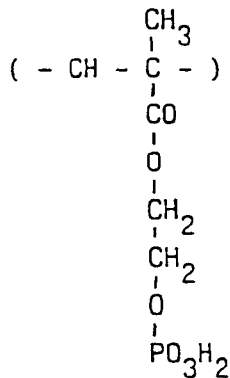
3° exemple.

Le matériau textile est un non-tissé contenant 80% de viscose et 20% de polyester. Les conditions de greffage sont les mêmes que pour l'exemple 2. Le taux de greffage est de 17,4 pour des doses de 10 et de 20 kGy.

Par ailleurs des essais ont été réalisés avec une irradiation en présence d'air, et non plus en milieu inerte. Le taux de greffage obtenu était de 12,8% pour une irradiation à 10kGy et de 12,9% pour une irradiation à 20kGy.

4° exemple.

Les matériaux greffés selon les exemples 1,2 et 3 ci-dessus ont des greffons ayant des motifs répétitifs de formule générale :



Ces matériaux sont aptes à échanger et complexer des ions métalliques connus pour leur action antiseptique, tels que l'argent, le cuivre, le zinc, l'étain, le mercure, dans des limites de concentration qui dépendent de la capacité de fixation du matériau greffé.

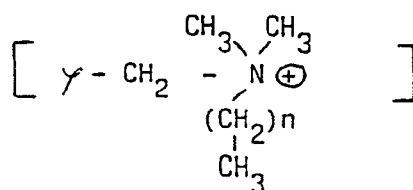
La complexation est quasiment immédiate, par une simple imprégnation , foulardage de matériau greffé dans un bain contenant le ou les différents sels métalliques.

En agissant sur les concentrations en ions métalliques , et sur le mode d'application en un seul bain ou en bains successifs, il est possible d'obtenir un matériau ayant un spectre d'activité antiseptique modulable, en fonction du ou des ions métalliques fixés (R_3^+ , R_4^+ ou $\text{R}_3\text{R}_4^{2+}$) et de leur concentration.

Les matériaux précités (exemples 1 à 4) sont parfaitement stables depuis des pH très acides (PH.0) jusqu'à des pH basiques (pH 12) correspondant aux milieux lessiviels habituels.

Ce qui vient d'être dit pour les ions métalliques connus pour leur action antiseptique est également vrai pour certaines molécules antiseptiques sous forme cationique, en particulier les molécules de la famille des ammoniums quaternaires, par exemple le cation benzalkonium de formule générale :

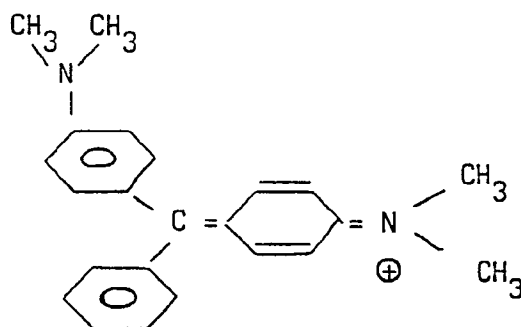
5



10 avec n compris entre 7 et 18, par exemple le cation correspondant au colorant vert malachite de formule générale :

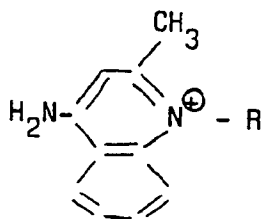
15

20



25 par exemple un cation dérivé de la quinoléine, de formule générale :

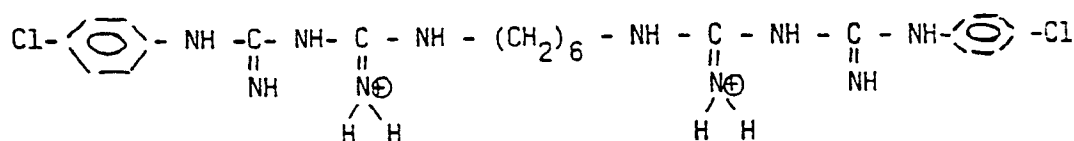
30



35

par exemple un cation de chlorhexidine, de formule générale :

40



5° exemple.

45

Dix feuilles de papier de 250 g/m² sont imprégnées par une solution à 50% en MAEG, foulardées en sorte que le taux d'emport soit d'environ 100%, puis placées dans un emballage étanche. On crée dans l'emballage un vide primaire jusqu'à atteindre la tension de vapeur d'eau à température ambiante soit environ 20mm de mercure avant de sceller l'emballage. L'ensemble est irradié sous rayonnement ionisant γ jusqu'à atteindre une

50

dose de 10kGy (1MRad). Le matériau cellulosique greffé qui est obtenu a une structure compacte et homogène, au point que les différentes couches constitutives des dix feuilles initiales ne peuvent plus être séparées.

Ainsi on a réalisé un matériau complexe, à base cellulosique et à haute teneur en motifs phosphatés, sans mise en oeuvre de liant

55

6° exemple.

A la lecture de l'exemple 5 ci-dessus, on comprend qu'il est très facile de mettre en forme les matériaux polymériques de départ et de réaliser des objets à partir des matériaux polymériques greffés, compacts, gardant la forme imposée.

Une application particulièrement avantageuse de cette possibilité réside dans la réalisation d'objets échangeurs d'ions/complexants, directement utilisables, sans les équipements habituels tels que matériel de filtration ou colonne d'échange d'ion. Ces objets auront par exemple la forme de crépine, de diffuseur ou de manchon filtrant, notamment conique.

On a représenté sur la figure unique un objet 1 de ce type. Après imprégnation à 100% de MAEG, une feuille 2 de papier a été enroulée sur elle-même et pour une partie autour de l'extrémité 3 d'un tube cylindrique 4. La partie extrême de ladite extrémité 3, recouverte par la feuille 2, est percée de plusieurs orifices 5.

L'ensemble ainsi constitué est placé dans un emballage étanche et subit le même traitement que celui décrit à l'exemple 5 ci-dessus. Après greffage, on obtient un objet 1 compact qui est directement utilisable comme échangeur d'ions/complexants. L'eau à épurer est introduite par l'extrémité 6 libre du tube 4, selon la flèche F. Elle diffuse par les orifices terminaux 5 dans le corps 7 de l'échangeur; les corps dissous à l'état ionique sont retenus par échange d'ion ou complexation et l'eau qui sort de l'objet 1 selon les flèches G est une eau épurée.

Dans le mode de réalisation ci-dessus, l'épaisseur de l'enroulement était de 1cm et le débit constaté sous 0,5 bar de pression était parfaitement compatible avec les procédés habituels de techniques séparatives du type épuration, purification, séparation d'espèces solubles.

Il est à noter que, tout le monomère phosphaté (MAEG) étant polymérisé, sa masse globale atteint 50% en poids de la cellulose. L'objet 1 obtenu est parfaitement stable, formant un ensemble homogène.

7° exemple.

Des fibres de polypropylène sont réparties de manière homogène dans un moule temporaire comprimable et imprégnées d'une solution de MAEGP en quantité et en concentration telles qu'il n'y ait pas d'excès. L'ensemble est exposé au rayonnement gamma (source cobalt par exemple) de façon à délivrer une dose de 10kGy à l'ensemble du produit. L'opération se passe à température ambiante ou, mieux, à 80°C de façon à augmenter la diffusion du monomère dans toute la masse des fibres lors de leur greffage. L'objet obtenu, après démoulage, est homogène, d'une grande solidité. On immerge cet objet dans une solution de chlorure de calcium à 20% jusqu'à diffusion complète de la solution dans la masse de l'objet. On vérifie que la diffusion a été complète par calcul de la stoechiométrie. Dans les conditions précitées, le taux de greffage était de l'ordre de 25% en MAEGP, qui a permis une fixation par complexation du calcium de l'ordre de 5%.

L'objet obtenu est utilisable comme substitut osseux. Le calcium est, comme dans l'os, lié à une fonction phosphate, qui obéit aux mêmes lois que celles régnant dans l'organisme, de réserve ou de restitution du calcium en fonction des besoins.

On comprend que la forme et la structure de l'objet seront déterminées en fonction de la destination du substitut osseux. Il peut être notamment pourvu de cavités de vascularisation et/ou d'un canal central, de sorte que ledit substitut se rapproche plus encore, quant à son utilisation, de l'os naturel.

D'autres matériaux de base que les fibres de polypropylène peuvent être envisagés. Il est toutefois nécessaire que ceux-ci soient chimiquement et biologiquement inertes, et que l'objet ait une résistance mécanique élevée. Cette résistance est obtenue par une orientation adéquate des fibres préférentiellement dans le sens longitudinal, dans le cas d'un os long, ou selon une distribution dans le volume de l'objet qui est fonction des contraintes.

8° exemple.

Un tissu de soie de 30g/m² est imprégné à l'aide d'une solution à 30% de MAEGP puis activé sous électrons accélérés à une dose de 20kGy (2MRad) sous vide partiel de 20 mm de mercure.

Après séchage, le tissu est pesé; le taux de greffage est de 36%. Le toucher plus dur conféré par le greffage est corrigé par imprégnation d'un adoucissant connu sous le nom SAPAMINE OC, qui est un dérivé amide d'un acide carboxylique du type cationique, utilisé comme apprêt de finition pour la laine et la soie.

Le tissu qui a retrouvé toute sa souplesse est soumis à un test d'ignifugation selon la norme ASTM D 1230.83. La surface brûlée est d'environ 40cm², ce qui correspond au classement B.

A titre de comparaison le tissu non greffé a été soumis au même test. La surface brûlée était d'environ 150cm², ce qui correspond au classement D.

9° exemple.

Des fibres de polypropylène et de la poudre de kaolin sont réparties, de manière homogène dans un moule temporaire comprimable, puis il est procédé comme dans l'exemple 7 ci-dessus, en ce qui concerne le greffage

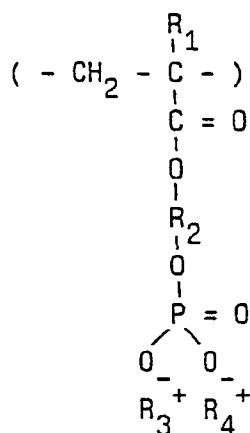
et l'immersion dans une solution de chlorure de calcium. L'objet obtenu, après polissage, a un aspect et une consistance qui s'apparente à celle de l'ivoire. Il peut aussi être sculpté et gravé dans la masse.

La présence de la charge minérale améliore la qualité du polissage et modifie la dureté du matériau. D'autres fibres peuvent être utilisées, et la technique de greffage sera adaptée en conséquence.

L'invention n'est pas limitée aux modes de réalisation et d'utilisation qui ont été décrits à titre d'exemples non limitatifs, mais en couvre toutes les variantes. En particulier lors du greffage d'autres monomères peuvent être mis en oeuvre avec le monomère phosphaté, réalisant un co-greffage.

Revendications

1. Matériau polymérique greffé caractérisé en ce qu'au moins certains greffons sont constitués d'une succession de motifs parmi lesquels des motifs phosphatés de formule générale :

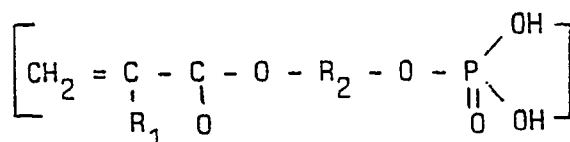


dans laquelle R_1 est choisi parmi le groupe constitué par H et les alkyles, R_2 est choisi parmi le groupe des alkylènes et des oxydes et/ou polyoxydes d'alkylènes et R_3^+ et R_4^+ sont soit distincts l'un de l'autre, chacun étant choisi parmi le groupe constitué par H^+ , les ions métalliques monovalents, les cations comportant N^+ , soit confondus et dans ce cas $\text{R}_3\text{R}_4^{2+}$ est un ion métallique divalent.

2. Matériau selon la revendication 1 caractérisé en ce que R_1 est H et R_2 est $(\text{CH}_2 - \text{CH}_2)$.
3. Utilisation du matériau polymérique greffé selon l'une des revendications 1 ou 2 comme échangeur d'ions dans un milieu dont le pH peut aller de 0 à 12, dans lequel R_3^+ et R_4^+ sont H^+ .
4. Utilisation du matériau polymérique greffé selon l'une des revendications 1 ou 2 comme matériau ayant des propriétés antiseptiques dans un milieu dont le pH peut aller de 0 à 12 dans lequel R_3^+ et R_4^+ ou $\text{R}_3\text{R}_4^{2+}$ sont choisis parmi les ions métalliques ayant des propriétés antiseptiques reconnues, tels que Ag^+ , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Sn^{2+} , Hg^{2+} .
5. Utilisation selon la revendication 4 caractérisée en ce que R_3^+ et R_4^+ sont choisis parmi les cations comportant N^+ et ayant des propriétés antiseptiques reconnus tels que le benzalkonium, le vert malachite, les dérivés de la quinoléine et la chlorhexidine.
6. Utilisation du matériau polymérique greffé selon l'une des revendications 1 ou 2 comme substitut osseux dans lequel $\text{R}_3\text{R}_4^{2+}$ est Ca^{2+} .
7. Utilisation selon la revendication 6 du matériau polymérique greffé dans lequel le matériau polymérique est à base de fibres chimiquement et biologiquement inertes orientées et dans lequel le taux de greffage est au moins de 20%.
8. Utilisation selon la revendication 7 du matériau polymérique greffé dans lequel le matériau polymérique est du polypropylène.

9. Utilisation du matériau polymérique greffé selon l'une des revendications 1 ou 2 comme matériau composite sans liant dans lequel le matériau polymérique est à base de cellulose et le taux de greffage est au moins de 20%.

10. Procédé de réalisation d'un matériau polymérique greffé selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'il comprend une première étape de greffage dudit matériau par un ester éthylénique de l'acide phosphorique de formule générale :



dans laquelle R_1 est choisi parmi le groupe constitué par H et les alkyles, et R_2 est choisi parmi le groupe des alkylènes et des oxydes et/ou polyoxydes d'alkylènes.

11. Procédé selon la revendication 10 caractérisé en ce que le matériau polymérique étant à base de cellulose est imprégné par une solution de l'ester éthylénique de l'acide phosphorique, mis en forme puis irradié et en ce que le taux de greffage est supérieur à 20%.

12. Procédé selon la revendication 10 caractérisé en ce que le matériau polymérique étant chimiquement et biologiquement inerte est, après greffage, immergé dans une solution de chlorure de calcium.

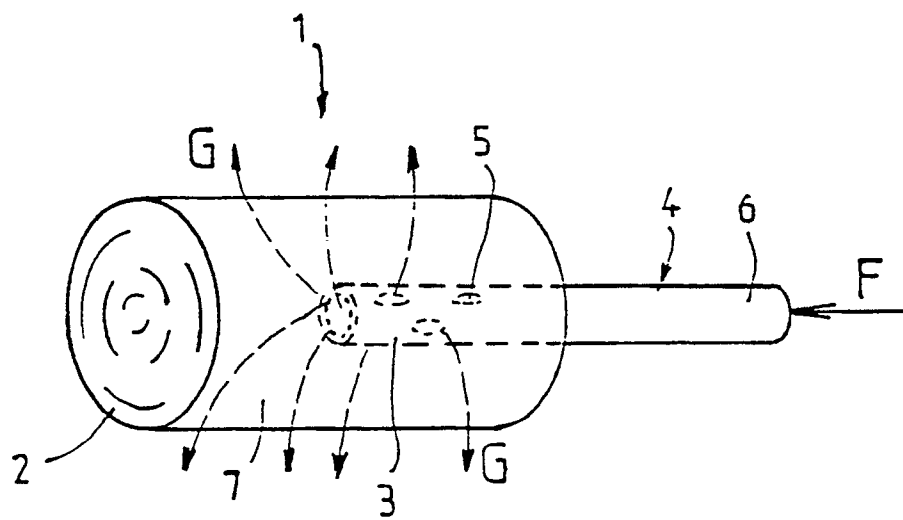
13. Procédé selon la revendication 12 caractérisé en ce que le matériau consiste dans des fibres de polypropylène et en ce que les fibres sont orientées pour donner, après fixation du calcium, un objet rigide, apte à être un substitut osseux.

14. Procédé selon la revendication 10 pour rendre un matériau polymérique ignifuge caractérisé en ce que le taux de greffage est supérieur à 20 %.

15. Procédé selon la revendication 14 caractérisé en ce que la matière polymérique étant la soie, celle-ci est après greffage imprégnée par un dérivé amide d'un acide carboxylique agissant comme adoucissant.

16. Procédé, selon la revendication 10, de réalisation d'un objet ayant l'apparence de l'ivoire caractérisé en ce que le matériau polymérique est fibreux, en ce que le taux de greffage est supérieur à 20%, en ce qu'après greffage le matériau est immergé dans une solution d'un sel d'alcalino-terreux et qu'il est soumis à un traitement de finition tel que polissage, sculpture ou gravure.

17. Procédé selon la revendication 14 caractérisé en ce qu'avant greffage on répartit de manière homogène dans la masse du matériau polymérique fibreux une charge minérale, par exemple de la poudre de kaolin.





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 91 40 0192

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)
A	FR-A-2 139 926 (KANSAI PAINT) * En entier * ---	1	D 06 M 14/04 D 06 M 14/22 D 06 M 16/00
A	US-A-4 001 150 (KIYOSHI JUNA et al.) * En entier * ---	1	
A	FR-A-2 214 698 (SCOTT PAPER) * En entier * -----	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			D 06 M C 08 F
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 15-04-1991	Examineur HELLEMANS W.J.R.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		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	
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			

EPO FORM 1503 (03.92) (P0402)