

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 314 366 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
28.05.2003 Bulletin 2003/22

(51) Int Cl.7: **A41D 27/06, D06M 10/00**

(21) Numéro de dépôt: **02370050.3**

(22) Date de dépôt: **19.11.2002**

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR**
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorité: **26.11.2001 FR 0115272**

(71) Demandeur: **Lainiere de Picardie BC
80202 Péronne (FR)**

(72) Inventeurs:
• **Lefebvre, Jean
80200 Estrees Mons (FR)**
• **Mesnil, Benoît
62118 Biache Saint Vaast (FR)**

(74) Mandataire: **Hennion, Jean-Claude et al
Cabinet Beau de Loménie,
27bis, rue du Vieux Faubourg
59800 Lille (FR)**

(54) **Procédé de fabrication d'un entoilage thermocollant avec points de polymère thermofusible et polymère thermofusible spécialement conçu pour la mise en oeuvre dudit procédé**

(57) Pour la fabrication d'un entoilage thermocollant, on dépose sur la face endroit d'un support d'entoilage, choisi parmi les supports textiles et les non-tissés, des points de polymère thermofusible et on soumet la face envers du support d'entoilage à un bombardement électronique. Les points de polymère thermofusible sont à base d'au moins un polymère fonctionnel comportant des groupements fonctionnels aptes à réagir avec des radicaux libres sous l'action d'un bombardement électronique et/ou eux-mêmes générateurs de radicaux libres sous l'action du bombardement électronique. On

règle la profondeur de pénétration des électrons dans les points de polymère pour obtenir une auto-réticulation dudit polymère fonctionnel sur une épaisseur limitée e par rapport à l'épaisseur moyenne E des points de polymère.

De préférence, les groupements fonctionnels comportent des fonctions à insaturation éthylénique, par exemple du type acrylate, méthacrylate, allylique, acrylamide, vinyléther, styrénique, maléique ou fumarique.

EP 1 314 366 A1

Description

[0001] La présente invention concerne le domaine des entoilages thermocollants qui sont des supports, textiles ou non-tissés, sur une face desquels sont appliqués des points de polymère thermofusible, susceptibles d'adhérer ultérieurement sur la pièce d'habillement à renforcer sous l'effet de l'application d'une certaine pression à chaud. Elle concerne plus particulièrement un procédé de fabrication d'un tel entoilage mettant en oeuvre un bombardement électronique en vue de modifier localement la température de fusion et/ou la viscosité du polymère thermofusible; elle concerne également un polymère thermofusible spécialement conçu pour la mise en oeuvre dudit procédé.

[0002] Parmi tous les problèmes rencontrés dans le domaine de l'entoilage thermocollant, l'un des plus délicats à résoudre consiste dans le risque de transperçement du support d'entoilage lors de l'application par pression à chaud de l'entoilage thermocollant contre la pièce d'habillement à renforcer. En effet la température qui est choisie pour effectuer cette application à chaud doit permettre de réaliser la fusion du point de polymère de manière à ce que le polymère ainsi fondu puisse se répartir et adhérer sur les fibres ou filaments en surface de la pièce d'habillement. Il arrive cependant fréquemment que cette répartition ne se fasse pas uniquement en surface mais que le polymère fondu flue à travers les fibres ou filaments et apparaisse sur la face opposée du support d'entoilage. Ceci n'a pas d'incidence sur le plan esthétique, sauf si l'entoilage est destiné à être apparent et à former la face arrière du vêtement. En tout état de cause ce transperçement a pour effet d'augmenter localement la rigidité de l'entoilage et donc de la pièce d'habillement, ce qui peut être contraire à l'effet souhaité. Il peut également provoquer des collages sur les tissus de doublage tels que doublure et partie de draperies en revers, ce qui provoque une dégradation de la qualité du vêtement.

[0003] Pour résoudre cette difficulté, on a déjà proposé de réaliser un entoilage thermocollant dont les points de polymère thermofusible comportent deux couches superposées, à savoir une première couche en contact avec la face endroit du support d'entoilage et une deuxième couche disposée précisément au-dessus de la première. Bien sûr les constituants des deux couches sont déterminés en sorte que lors de l'application avec pression à chaud de la pièce d'habillement, seul le polymère thermofusible de la seconde couche réagisse à l'action de la température. La diffusion du polymère thermofusible peut dans ce cas ne se faire que vers la pièce d'habillement, étant empêchée vers le support d'entoilage, la première couche faisant office en quelque sorte de barrière.

[0004] En pratique cette technique à deux couches superposées présente des inconvénients, notamment difficulté de réalisation de la superposition des deux couches et risque de délaminage des deux couches.

[0005] Pour pallier ces inconvénients, le demandeur a déjà proposé, dans le document FR.2.606.603 de mettre en oeuvre des moyens de nature chimique, agissant sur le polymère thermofusible en vue de modifier sa structure chimique, au moins partiellement, au moins à l'interface avec le support d'entoilage, de manière à empêcher le polymère thermofusible de coller à travers le support d'entoilage sous l'effet de la chaleur et/ou de la pression et/ou de la vapeur. Les moyens, de nature chimique, propres à modifier la structure chimique du polymère thermofusible comportent au moins une matière réactive et au moins un moyen réactif apte à amorcer, assurer, favoriser la réaction entre la matière réactive et le polymère thermofusible.

[0006] La mise en contact entre la matière réactive et le polymère thermofusible se fait soit par mélange de ces deux éléments qui sont alors déposés sous forme de points, en mélange intime, sur le support d'entoilage, soit par application de la matière réactive sur le support d'entoilage avant le dépôt des points de polymère (alors exempts de matière réactive). Parmi les moyens réactifs, sont cités les apports de chaleur, les radiations ultraviolettes et le bombardement électronique.

[0007] Le demandeur a également proposé dans le document EP.0.855.146A1 un procédé selon lequel on dépose sur la face endroit d'un support d'entoilage des points de polymères thermofusibles d'épaisseur moyenne E et contenant un activateur radicalaire et on soumet l'une des faces du support à un bombardement électronique en réglant la profondeur de pénétration des électrons dans les points du polymère thermofusible pour obtenir une modification des propriétés physico-chimiques du polymère thermofusible, choisies parmi la température de fusion et la viscosité, sur une épaisseur e par rapport à l'épaisseur moyenne E.

[0008] L'activateur radicalaire a pour fonction de créer des radicaux libres permettant d'initier la réaction de polymérisation sur lui-même du polymère thermofusible. Il n'est donc pas à proprement parler une matière réactive au sens où le prévoyait le document FR.2.606.603.

[0009] Les techniques enseignées par les deux documents précités présentent divers inconvénients. Selon le document FR.2.606.603, lorsque la matière réactive est appliquée sur le support d'entoilage avant le dépôt des points de polymère, la réaction qui intervient après la mise en oeuvre de l'apport de chaleur, de l'irradiation UV ou du bombardement électronique se fait à l'interface entre la matière réactive et le polymère thermofusible. Cette réaction n'intervient donc que sur une épaisseur très réduite. Dans tous les autres cas la matière réactive selon le document FR.2.606.603 ou l'agent radicalaire selon le document EP.0.855.146A1 est mélangée au polymère thermofusible avant le dépôt des points sur le support d'entoilage. Ce mélange est habituellement réalisé lors de la mise en dispersion du polymère sous forme d'une pâte, la matière réactive ou l'agent radicalaire étant alors incorporée comme n'importe

quel autre produit de la formulation. Pour obtenir un mélange encore plus intime, selon le document EP.0.855.146A1, on réalise préalablement le mélange du polymère thermofusible et de l'activateur radicalaire, on soumet ce mélange à des opérations successives de fusion, extrusion et broyage de manière à obtenir une poudre qu'on utilise telle quelle pour l'enduction ou que l'on dilue pour la préparation ultérieure de la dispersion aqueuse sous forme de pâte servant au dépôt des points de polymère sur le support d'entoilage. Cependant quel que soit le caractère intime du mélange, il y a toujours dans chaque point appliqué sur ledit support d'entoilage d'une part un polymère thermofusible qui apporte la fonction de collage qui est nécessaire pour l'adhérence du support d'entoilage sur la pièce d'habillement à renforcer et d'autre part une matière réactive ou un agent radicalaire qui apporte une fonction de réactivité sous l'action des moyens réactifs tels qu'un apport de chaleur, une irradiation UV ou un bombardement électronique, ce dernier en particulier s'agissant d'un agent radicalaire.

[0010] Dans le cas particulier d'un procédé de fabrication d'un entoilage thermocollant mettant en oeuvre un bombardement électronique pour modifier la structure chimique du polymère thermofusible, la présence de l'agent radicalaire induit un certain nombre de difficultés. Lorsque la technique de dépôt des points de polymère met en oeuvre une dispersion aqueuse sous forme de pâte, il importe pour obtenir une bonne stabilité de la pâte dans le temps que les composants entrant dans la formulation de la pâte soient solubles dans l'eau. Or les produits convenant comme agents radicalaires sont pour la plupart insolubles dans l'eau au moins dans les proportions dans lesquelles ils interviennent dans la préparation de la dispersion aqueuse, ce qui peut occasionner une relative instabilité de la pâte dans le temps. De plus les produits convenant comme agents radicalaires se présentent généralement sous forme liquide, avec des températures d'ébullition qui peuvent éventuellement être incompatibles avec les températures utilisées dans les conditions opératoires mises en oeuvre lors du dépôt des points sur le support d'entoilage. Ainsi dans ce cas il peut y avoir évaporation partielle de l'agent radicalaire, ce qui entraîne une perte voire même une disparition de la réactivité au bombardement électronique. Enfin il a également été remarqué que, du fait que les produits convenant comme agents radicalaires sont généralement des monomères de faible poids moléculaire, leur comportement dans le mélange avec le polymère thermofusible est comparable à celui d'un plastifiant. Ce comportement peut entraîner un changement de la viscosité fondue du polymère thermofusible, peut poser des problèmes de qualité, d'enduction et peut également changer les propriétés de résistance mécanique intrinsèques du polymère et de ce fait influencer sur les performances de collage.

[0011] Le but que s'est fixé le demandeur est de proposer un procédé de fabrication d'un entoilage thermocollant mettant en oeuvre un bombardement électronique pour modifier la structure chimique du polymère thermofusible qui pallie les inconvénients précités.

[0012] Ce but est parfaitement atteint par le procédé de l'invention, selon lequel de manière connue on dépose sur la face endroit d'un support d'entoilage, choisi parmi les supports textiles et les non-tissés, des points de polymère thermofusible et on soumet la face envers du support d'entoilage à un bombardement électronique. De manière caractéristique, selon l'invention, les points de polymère thermofusible sont à base d'au moins un polymère fonctionnel comportant des groupements fonctionnels aptes à réagir avec des radicaux libres générés sous l'action du bombardement électronique et/ou eux-mêmes générateurs de radicaux libres sous l'action du bombardement électronique; de plus on règle la profondeur de pénétration des électrons dans les points de polymère pour obtenir, grâce auxdits groupements fonctionnels une auto-réticulation dudit polymère fonctionnel sur une épaisseur limitée et par rapport à l'épaisseur moyenne E des points de polymère.

[0013] Ainsi tous les inconvénients précités liés au mélange du polymère thermofusible et de l'agent radicalaire sont éliminés puisque c'est le polymère thermofusible lui-même qui comporte à la fois la fonction d'adhérence et la fonction de réactivité au bombardement électronique.

[0014] C'est un autre objet de l'invention que de proposer un polymère thermofusible pour entoilage thermocollant, spécialement conçu pour la mise en oeuvre du procédé précité. Ce polymère thermofusible se caractérise en ce qu'il comporte des groupements fonctionnels aptes à réagir avec des radicaux libres sous l'action d'un bombardement électronique et/ou eux-mêmes générateurs de radicaux libres sous l'action du bombardement électronique.

[0015] Selon une première version, ces groupements fonctionnels comportent des fonctions à insaturation éthylénique, par exemple du type acrylate, méthacrylate, allylique, acrylamide, vinyléther, styrénique, maléique ou fumarique.

[0016] Selon une seconde version, lesdits groupements fonctionnels comportent des entités labiles c'est-à-dire des entités dont les énergies de liaison sont plus faibles que les liaisons usuelles carbone-carbone ou carbone-hydrogène. Comme exemple d'entité labile, on peut citer une liaison carbone-chlore C-Cl ou une liaison thiol S-H.

[0017] Les polymères thermofusibles fonctionnels selon l'invention sont obtenus selon les deux voies possibles. Selon la première voie, on ajoute directement, dans le milieu réactionnel de synthèse du polymère, des monomères portant le ou les groupements fonctionnels aptes à réagir avec des radicaux libres sous l'action d'un bombardement électronique et/ou eux-mêmes générateurs de radicaux libres sous l'action du bombardement électronique. Selon la seconde voie, on part du polymère thermofusible déjà constitué et on le transforme ultérieurement en greffant sur sa structure polymère les groupements fonctionnels désirés par des techniques de greffage connues.

[0018] L'emplacement du groupement fonctionnel le long de la chaîne polymère influence considérablement la réactivité du polymère fonctionnel sous l'action du bombardement électronique ainsi que la structure du réseau réticulé obtenu. Le groupement fonctionnel peut être situé en bout de chaîne, inclus le long de la chaîne ou encore situé sur des ramifications ou greffons le long de la chaîne polymère principale.

[0019] Le polymère thermofusible fonctionnel selon l'invention doit nécessairement présenter les propriétés d'adhérence ou collage nécessaires à l'utilisation visée qui est l'entoilage thermocollant. De plus il doit pouvoir être fonctionnalisé soit lors de sa synthèse soit par transformation ultérieure, comme indiqué précédemment. Il est donc notamment du type polyéthylène (PE), copolyamide (coPA), polyester (Pes), polyuréthane (PU) ou copolyamide bloc éther (PBAX). A titre d'exemples non limitatifs s'agissant d'un squelette du type polyamide, les groupes fonctionnels sont situés en bout de chaîne; s'agissant d'un squelette du type polyéthylène, les groupements fonctionnels sont situés sur des ramifications le long de la chaîne principale; s'agissant d'un squelette du type polyester, les groupements fonctionnels sont inclus le long de la chaîne principale; s'agissant d'un squelette du type polyuréthane, les groupements fonctionnels sont greffés le long de la chaîne principale.

[0020] Bien sûr le polymère thermofusible fonctionnel de l'invention est sélectionné en sorte de répondre aux contraintes d'utilisation dans l'entoilage thermocollant, contraintes qui sont variables en fonction des techniques mises en oeuvre.

[0021] En particulier, s'agissant de sa présentation, ce polymère doit pouvoir être livré sous forme d'une poudre résistante au broyage pour des granulométries de 10 à 200 µm ou encore être livrables en granulés si la technique utilisée est du type hot-melt.

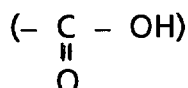
[0022] Lorsque le dépôt des points de polymère se fait à partir d'une dispersion aqueuse sous forme de pâte, le polymère doit bien sûr être compatible pour une telle mise en dispersion aqueuse.

[0023] Lorsque le dépôt se fait sous forme d'une enduction, les groupements fonctionnels que comporte le polymère thermofusible doivent être stables à la température d'enduction, sachant que selon la technique utilisée, cette température peut aller de 150 à 225°C. Cette stabilité thermique est indispensable pour éviter que les groupements fonctionnels donnent lieu à un démarrage incontrôlé de l'auto-réticulation. Cette stabilité thermique peut être améliorée en incorporant au polymère thermofusible fonctionnel un anti-oxydant.

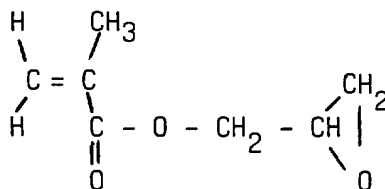
[0024] La température de fusion du polymère thermofusible fonctionnel de l'invention, non soumis au bombardement électronique, doit être généralement comprise entre 70 et 150°C, sachant que la température de fusion du même polymère auto-réticulé sous l'action du bombardement électronique lui est supérieure.

[0025] Le polymère fonctionnel thermofusible de l'invention est, selon les applications, résistant au lavage machine, résistant au nettoyage à sec avec solvant chloré et résistant à la vapeur.

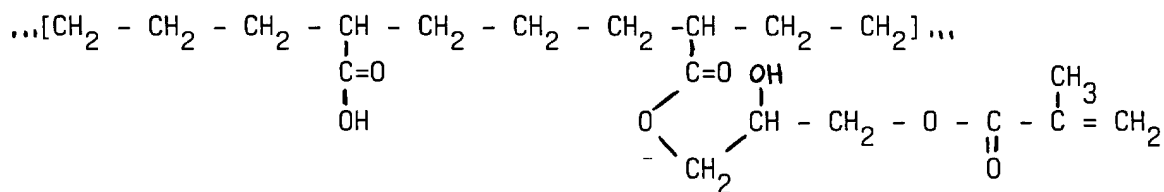
[0026] Selon un exemple de réalisation, le polymère fonctionnel a un squelette de type polyéthylène et comporte des groupements fonctionnels de type méthacrylate. Pour obtenir ce polymère fonctionnel on part d'un polymère initial obtenu à partir de monomères d'éthylène et d'un faible pourcentage, de l'ordre de 3% en poids, d'acide acrylique. Ce polymère initial du type polyéthylène comporte des fonctions acide



attachées à la chaîne carbonée. Il s'agit notamment du polymère EAA, proposé par la firme DOW CHEMICAL sous la dénomination Primacor 3150. On fait subir à ce polymère initial une réaction d'estérification avec un composé de type époxyde de formule :



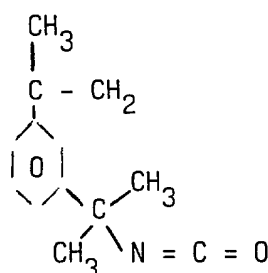
proposé par la firme Aldrich sous l'appellation GMA, en proportion stœchiométrique. On obtient le polymère fonctionnel de formule :



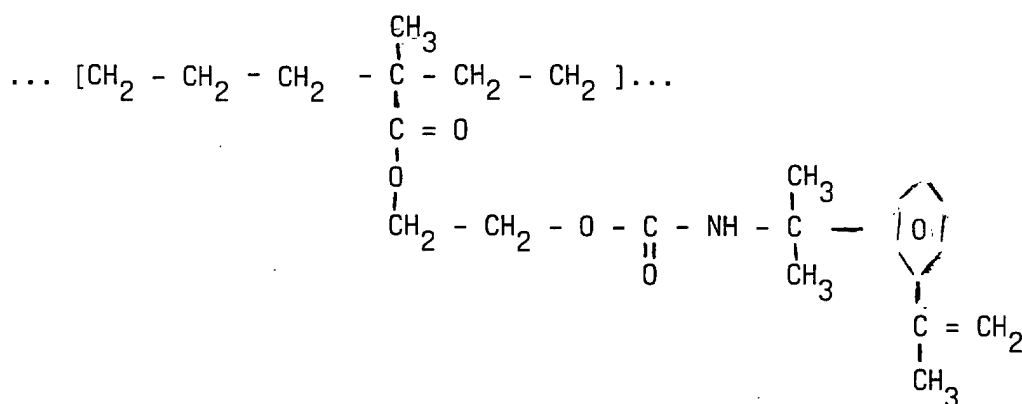
dont les groupements fonctionnels méthacrylates comportent des liaisons insaturées éthyléniques aptes à réaliser une auto-réticulation du polymère sur lui-même, grâce aux radicaux libres générés par l'action des électrons lors du bombardement électronique. Il s'agit notamment d'un bombardement électronique réalisé avec une puissance d'au moins 70kV, avec une dose de l'ordre de 10 à 100 kGray sur la face envers du support d'entoilage dont la face endroite comporte des points formés avec le polymère fonctionnel. La puissance et la dose retenue permettent de limiter l'action des électrons sur une épaisseur limitée de l'épaisseur moyenne des points déposés. Ainsi l'auto-réticulation du polymère fonctionnel ne se produit que sur cette épaisseur du point, au niveau de la base dudit point, c'est-à-dire celle qui est en contact avec le support d'entoilage. Le polymère auto-réticulé a une température de fusion plus élevée que celle du polymère fonctionnel non-autoréticulé, de sorte que lors de l'application de l'entoilage sur l'article à renforcer la base auto-réticulée du point de polymère flue moins que le reste du point, ce qui évite le transperçement.

[0027] Un second et un troisième exemples de polymères fonctionnels à squelette de type polyéthylène peuvent être cités.

[0028] Dans le second exemple, les groupements fonctionnels sont de type styrénique. Le polymère initial est obtenu à partir de monomère d'éthylène et de l'ordre de 10% en poids d'hydroxyéthyl méthacrylate. Il peut s'agir du polymère EHEMA proposé par la firme Neste Chemical sous la référence NRT 354. Il réagit avec un composé m.isopropenyl, de formule



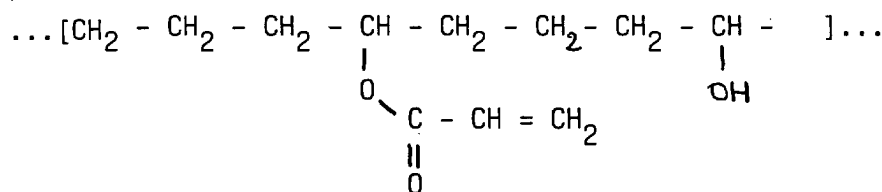
proposé par la firme American Cyanamid sous la dénomination TMI, pour donner le polymère fonctionnel de forme générale :



[0029] Dans le troisième exemple, les groupements fonctionnels sont du type acrylate. Le polymère initial est obtenu à partir de monomère d'éthylène et de l'ordre de 16% en poids de vinyl alcool. Il peut s'agir du polymère EVOH proposé

EP 1 314 366 A1

par la firme Bayer sous la référence Levasint S-31. Il réagit avec un composé acide acrylique pour donner le polymère fonctionnel de formule générale :



[0030] Dans tous les cas, les conditions opératoires des différentes réactions mises en oeuvre sont déterminées en sorte d'obtenir un polymère fonctionnel qui contient une proportion adéquate de groupements fonctionnels, pour obtenir le résultat recherché, à savoir d'obtenir, sous l'action des électrons, une augmentation localisée de la température de fusion due à l'auto-réticulation dudit polymère fonctionnel et qui de plus répond aux conditions imposées par l'application à l'entoilage thermocollant du support sur lequel les points de polymère fonctionnel sont déposés.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'un entoilage thermocollant, selon lequel on dépose sur la face endroit d'un support d'entoilage, choisi parmi les supports textiles et les non-tissés, des points de polymère thermofusible et on soumet la face envers du support d'entoilage à un bombardement électronique, **caractérisé en ce que** les points de polymère thermofusible sont à base d'au moins un polymère fonctionnel comportant des groupements fonctionnels aptes à réagir avec des radicaux libres sous l'action d'un bombardement électronique et/ou eux-mêmes générateurs de radicaux libres sous l'action du bombardement électronique, et ce qu'on règle la profondeur de pénétration des électrons dans les points de polymère pour obtenir une auto-réticulation dudit polymère fonctionnel sur une épaisseur limitée e par rapport à l'épaisseur moyenne E des points de polymère.
2. Polymère thermofusible pour entoilage thermocollant, spécialement conçu pour la mise en oeuvre du procédé de la revendication 1 **caractérisé en ce qu'il** comporte des groupements fonctionnels générateurs de radicaux libres ou aptes à réagir avec des radicaux libres générés sous l'action d'un bombardement électronique.
3. Polymère selon la revendication 2 **caractérisé en ce que** les groupements fonctionnels comportent des fonctions à insaturation éthylénique, par exemple du type acrylate, méthacrylate, allylique, acrylamide, vinyléther, styrénique, maléique ou fumarique.
4. Polymère selon la revendication 2 **caractérisé en ce que** les groupements fonctionnels comportent des entités labiles dont les énergies de liaison sont plus faibles que les liaisons usuelles carbone - carbone ou carbone - hydrogène.
5. Polymère selon la revendication 4 **caractérisé en ce que** l'entité labile est une liaison carbone - chlore C-Cl ou une liaison thiol S-H



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 02 37 0050

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)
A	EP 0 775 773 A (ASAHI CHEMICAL IND) 28 mai 1997 (1997-05-28) * page 2, ligne 16 - ligne 20 * * page 2, ligne 51 - page 3, ligne 2 * * page 4, ligne 17 - ligne 28 * * page 6, ligne 20 * ---	1-3	A41D27/06 D06M10/00
A,D	EP 0 855 146 A (PICARDIE LAINIERE) 29 juillet 1998 (1998-07-29) * colonne 1, ligne 10 - ligne 13 * * colonne 1, ligne 20 - ligne 22 * * colonne 2, ligne 56 - colonne 3, ligne 2 * * colonne 3, ligne 12 - ligne 17 * ---	1	
A	US 4 908 229 A (KISSEL CHARLES L) 13 mars 1990 (1990-03-13) * colonne 1, ligne 16 * * colonne 1, ligne 24 * * colonne 1, ligne 59 - colonne 2, ligne 13 * ---	1	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 04, 31 mai 1995 (1995-05-31) & JP 07 011585 A (KOTEC KK), 13 janvier 1995 (1995-01-13) * abrégé * -----	1	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7) A41D D06M
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 13 mars 2003	Examineur Monné, E
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 (P04C02)

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

EP 02 37 0050

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne 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.

13-03-2003

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0775773	A	28-05-1997	EP 0775773 A1	28-05-1997
			KR 220662 B1	15-09-1999
			CN 1157643 A	20-08-1997
			WO 9605359 A1	22-02-1996
EP 0855146	A	29-07-1998	FR 2758443 A1	24-07-1998
			AT 209865 T	15-12-2001
			AU 729178 B2	25-01-2001
			AU 5214298 A	23-07-1998
			BR 9800358 A	06-07-1999
			CA 2227397 A1	20-07-1998
			CN 1190555 A	19-08-1998
			CZ 9800184 A3	12-08-1998
			DE 69802717 D1	17-01-2002
			DE 69802717 T2	08-05-2002
			DK 855146 T3	02-04-2002
			EP 0855146 A1	29-07-1998
			ES 2172105 T3	16-09-2002
			HU 9800093 A2	28-09-1999
			JP 10280213 A	20-10-1998
			NO 980237 A	21-07-1998
			PL 324377 A1	03-08-1998
			PT 855146 T	31-05-2002
			RU 2161007 C2	27-12-2000
			SK 7098 A3	13-04-1999
			TR 9800081 A2	21-08-1998
			US 5993918 A	30-11-1999
			ZA 9800444 A	29-07-1998
US 4908229	A	13-03-1990	US 4900615 A	13-02-1990
			AT 93553 T	15-09-1993
			AU 612551 B2	11-07-1991
			AU 4118189 A	15-03-1990
			CA 1338208 A1	02-04-1996
			DE 68908645 D1	30-09-1993
			DE 68908645 T2	03-02-1994
			EP 0358313 A1	14-03-1990
			ES 2059762 T3	16-11-1994
			HK 143293 A	07-01-1994
			JP 2113001 A	25-04-1990
			JP 3023873 B2	21-03-2000
			SG 118193 G	21-01-1994
			AT 95856 T	15-10-1993
			AU 595009 B2	22-03-1990
			AU 6989887 A	17-09-1987
			CA 1320302 A1	13-07-1993

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

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

EP 02 37 0050

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne 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.

13-03-2003

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4908229 A	DE	3787749 D1	18-11-1993
	DE	3787749 T2	07-04-1994
	EP	0241127 A2	14-10-1987
	ES	2059363 T3	16-11-1994
	HK	3894 A	21-01-1994
	JP	2717403 B2	18-02-1998
	JP	62276087 A	30-11-1987
	JP	2851269 B2	27-01-1999
	JP	9291482 A	11-11-1997
	SG	130793 G	10-06-1994
	US	4966791 A	30-10-1990

JP 07011585 A	13-01-1995	AUCUN	

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82