



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C09D 7/12, 5/03, 5/46	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 95/33796 (43) Date de publication internationale: 14 décembre 1995 (14.12.95)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR95/00732</p> <p>(22) Date de dépôt international: 6 juin 1995 (06.06.95)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 9411101.0 3 juin 1994 (03.06.94) GB</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ELF ATOCHEM S.A. [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et</p> <p>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): RENNIE, Stephen [GB/GB]; Abbots House, Church Street, Winslow, Bucks MK18 3AN (GB). TEDOLDI, Arnaud [FR/FR]; Le Tilleul-Dame-Agnès, 13, rue du Tilleul, F-27170 Beaumont-le-Roger (FR). JUHUE, Didier [FR/FR]; 35, rue Gaston-Follope, F-27300 Bernay (FR).</p> <p>(74) Mandataire: TREUIL, Claude; Elf Atochem S.A., Département Propriété Industrielle, Cours Michelet - La Défense 10, F-92091 Paris-La-Défense Cédex (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: AM, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, EE, FI, GE, HU, JP, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SI, SK, TJ, TT, UA, US, UZ, VN, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), brevet ARIPO (KE, MW, SD, SZ, UG).</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i></p>
<p>(54) Title: MAT-FINISH COMPOSITIONS FOR COATING SUBSTRATES</p>		
<p>(54) Titre: COMPOSITIONS POUR LE REVETEMENT DE SUBSTRATS D'ASPECT MAT</p>		
<p>(57) Abstract</p>		
<p>Mat-finish compositions for coating substrates, comprising thermoplastic or thermosetting resins such as polyamide, polypropylene, polyesters, epoxy resins and containing one or more matting agents mainly in the form of needles or pellets having an average length of 1-200 μm and an aspect ratio of 10-40. Said compositions, which are generally in the form of powders, are suitable for coating various substrates. The coatings are deposited, in particular, by fluid bed dipping and by electrostatic projection. The coated pieces can be furnishing, decorative or construction elements.</p>		
<p>(57) Abrégé</p>		
<p>L'invention concerne des compositions pour le revêtement de substrats d'aspect de surface mat à base de résines thermoplastiques et/ou thermodurcissables telles que PA, PP, polyesters, résines époxydes et contenant un ou plusieurs agents matants se présentant majoritairement sous forme d'aiguilles ou paillettes de longueur moyenne comprise entre 1 et 200 μm et de rapport de forme compris entre 10 et 40. Ces compositions en général sous forme de poudres sont utilisées pour le revêtement de substrats divers. Les revêtements sont appliqués notamment par trempage en lit fluidisé, par projection électrostatique. Les pièces revêtues peuvent être des éléments d'ameublement, de décoration ou de construction.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	GB	Royaume-Uni	MR	Mauritanie
AU	Australie	GE	Géorgie	MW	Malawi
BB	Barbade	GN	Guinée	NE	Niger
BE	Belgique	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	HU	Hongrie	NO	Norvège
BG	Bulgarie	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	IT	Italie	PL	Pologne
BR	Brésil	JP	Japon	PT	Portugal
BY	Bélarus	KE	Kenya	RO	Roumanie
CA	Canada	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CF	République centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KR	République de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	SN	Sénégal
CN	Chine	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LV	Lettonie	TG	Togo
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DE	Allemagne	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
DK	Danemark	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
FR	France			VN	Viet Nam
GA	Gabon				

DESCRIPTION**COMPOSITIONS POUR LE REVETEMENT DE SUBSTRATS D'ASPECT MAT**

DOMAINE TECHNIQUE

5 La présente invention concerne des compositions pour le revêtement de substrats d'aspect de surface mat.

TECHNIQUE ANTERIEURE

10 Les revêtements de substrats à base de polymères, par exemple à base de polyamide (PA), de polyester ou de résines époxydes sont largement employés pour revêtir des substrats métalliques. Or, de tels revêtements présentent en général une certaine brillance que l'on désire parfois éviter, par exemple pour le recouvrement de certaines pièces automobiles (pare-chocs,...) et pour certains éléments de mobilier de

décor et construction dans les domaines de la décoration intérieure, de l'ameublement et du bâtiment.

15 Pour mater des compositions à base de polymères, on a proposé d'incorporer aux résines des substances minérales ou charges telles que le carbonate de calcium, la silice ou le talc. Pour obtenir des revêtements dont le brillant spéculaire à 60 ° est de 30 %, la quantité de charges est supérieure à 40% en poids et la composition subit alors un abaissement non négligeable de ses propriétés mécaniques ; il n'est pas possible d'obtenir une matité encore plus importante sans nuire de façon rédhitoire

20 aux autres propriétés des revêtements.

On a également proposé d'ajouter à ces compositions, soit des résines telles que amidine cyclique, acide polycarboxylique ou résine ionomère, soit des résines thermoplastiques telles que les polyoléfinés ; mais là encore, le degré de matité est insuffisant et les propriétés mécaniques se trouvent altérées ainsi que la stabilité

25 thermique du revêtement (jaunissement).

EXPOSE DE L'INVENTION

30 L'invention concerne des compositions à base de résines pour le revêtement de substrats d'aspect de surface mat et dont les propriétés mécaniques sont similaires à celles des compositions non chargées. On apprécie le degré de matité d'une surface en mesurant le brillant spéculaire c'est-à-dire le rapport de l'intensité du rayonnement réfléchi par cette surface au rayonnement incident appliqué. Une surface sera considérée comme "mate" si, pour un rayonnement incident faisant un angle de 60° avec ladite surface, le rapport rayonnement réfléchi/rayonnement incident est inférieur ou égal à 30 %.

35 Les résines ou polymères des compositions de revêtements peuvent être des résines thermoplastiques ou des résines thermodurcissables.

- A titre d'exemple de résines thermoplastiques, on peut citer

* les polyoléfinés telles que PE, PP, leurs copolymères ou alliages

* le PVC

* les polyamides aliphatiques, cycloaliphatiques et/ou aromatiques, tels que les PA-11, PA-12, PA-12,12, PA-6, PA-6,6, PA-6,12, les élastomères thermoplastiques à base de polyamide, seuls, en mélange et/ou copolymérisés.

5 - A titre d'exemple de résines thermodurcissables, on peut citer

* les résines époxydes, époxy/phénoliques,

* les résines polyesters,

* les hybrides époxy/polyester.

10 - Les résines acryliques et polyuréthanes qui conviennent également peuvent être soit thermoplastiques, soit thermodurcissables, comme certaines résines polyesters.

Par polyesters on entend les résines issus des réactions de condensation entre des acides mono- et polyfonctionnels avec des anhydrides, des polyols ou des esters.

15 Par résines époxydes, on entend les produits issus de la chimie des diglycidyl éther du bisphénol A, encore appelés DGEBA et les produits issus de la chimie du glycidyl éther des résines Novolacs. Les résines DGEBA utilisées ont des masses moléculaires comprises en général entre 600 et 6000 g/mol.

Les compositions de revêtement selon l'invention peuvent contenir une ou plusieurs des résines énumérées ci-dessus.

20 Les compositions de revêtement selon l'invention peuvent contenir divers additifs et/ou charges tels que des pigments ou colorants, des agents anti-cratère, réducteur, antioxydant, etc..., des charges de renforcement :

- antioxydants comme l'iodure de cuivre combiné avec l'iodure de potassium, des dérivés de phénol et des amines encombrées,

25 - agents de fluidisation,

- charges renforçantes et nucléantes comme la Dolomie®, le carbonate de calcium et/ou de magnésium, le quartz, le nitrure de bore, le kaolin vendu sous la dénomination commerciale "Frantex®", la wollastonite, le dioxyde de titane, les billes de verre, le talc, le mica, vendus sous les noms "Dolomie®" (carbonate double de calcium et magnésium), "Plastorite" (mélange de quartz, mica et chlorite), "Minex®" (carbonate de calcium), le noir de carbone,

30 - stabilisateurs UV comme, par exemple, des dérivés de résorcine, des benzotriazoles ou des salicylates,

- agents anti-cratères, ou agents d'étalement,

35 - pigments comme, par exemple, le dioxyde de titane, le noir de carbone, l'oxyde de cobalt, le titanate de nickel, le bisulfure de molybdène, les paillettes d'aluminium, l'oxyde de fer, l'oxyde de zinc, des pigments organiques comme les dérivés de phtalocyanine et d'antraquinone.

Il est possible d'incorporer aux compositions de l'invention des additifs choisis notamment parmi ceux décrits ci-dessus et dont les proportions respectives restent dans les limites habituellement rencontrées dans le domaine des compositions en poudre pour le revêtement de substrats notamment métalliques. En général, on incorpore jusqu'à 100 % en poids desdits constituants, c'est-à-dire que ces charges peuvent représenter le même poids que la quantité de résine(s).

Ces additifs peuvent être incorporés par tout moyen dans les compositions de l'invention. Les compositions ci-dessus peuvent être obtenues de façon connue par toute technique de mélangeage des constituants à l'état fondu telle que, par exemple, l'extrusion ou compoundage sur extrudeuse mono- ou double vis, sur co-malaxeur ou par toute technique continue ou discontinue, comme par exemple à l'aide d'un mélangeur interne.

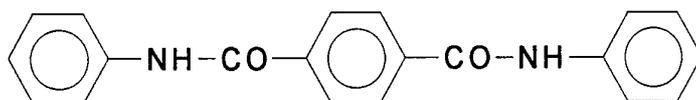
Outre les constituants énumérés ci-dessus, les compositions selon l'invention contiennent un ou plusieurs agents matants qui se présentent majoritairement sous forme d'aiguilles ou paillettes de longueur moyenne comprise entre 1 et 200 μm et de préférence comprise entre 50 et 120 μm et de préférence voisine de 100 μm et de rapport de forme -i-e rapport longueur/diamètre compris entre 10 et 40.

Les agents matants selon l'invention peuvent être des substances minérales ou organiques.

Parmi les agents matants selon l'invention, on peut citer les whiskers qui sont des substances sensiblement monocristallines et notamment les whiskers minéraux de carbure de silicium ou de nitrure de titane à condition que leur morphologie particulière ne soit pas détruite d'une part lors de leur incorporation dans la composition de revêtement et d'autre part lors de la mise en oeuvre de la composition par filmification.

La demanderesse a découvert une autre catégorie d'agents matants particulièrement efficace : ce sont des substances dont la morphologie est modifiée lors des étapes d'incorporation à la composition et/ou de mise en forme finale de la composition de manière à ce qu'ils se présentent majoritairement, au sein du revêtement, sous forme d'aiguilles ou paillettes de longueur moyenne comprise entre 1 et 200 μm et de préférence comprise entre 50 et 120 μm et de préférence voisine de 100 μm et de rapport de forme -i-e rapport longueur/diamètre compris entre 8 et 25.

Parmi cette catégorie d'agents matants, on citera tout particulièrement l'acide dianilide téréphtalique (DAT) de formule I ainsi que ses dérivés.



I

Les dérivés du DAT selon l'invention sont, de préférence, insolubles dans l'eau. En effet, dans de nombreuses applications les revêtements issus des compositions selon l'invention sont en contact avec l'eau. Ce sont notamment les DAT dont l'un au moins des atomes d'hydrogène des cycles aromatiques est remplacé par un groupement alkyle, hydroxyle, sulfonamide et/ou un atome d'halogène.

Le DAT peut être préparé par condensation d'aniline et de chlorure d'acide téréphtalique ou par amidation d'acide téréphtalique ou d'ester dérivé d'acide téréphtalique. La poudre de DAT, une fois synthétisée est en équilibre métastable à température ambiante.

La demanderesse a constaté qu'au cours d'une montée en température, le DAT subit un changement d'état cristallin, se transformant de grains en aiguilles ou paillettes avec un rapport de forme compris entre 10 et 40. cette transition de type solide/solide se produit entre 210 et 270 °C avec un pic exothermique à 250 °C.

Les compositions selon l'invention (résine(s) + agent(s) matant(s) + additif(s)) destinées au revêtement de substrats se présentent en général sous forme de poudres dont la granulométrie peut être comprise entre 5 µm et 1 mm.

Un premier procédé d'obtention de compositions en poudre selon l'invention consiste à mélanger à sec les divers constituants de la composition. Ce mélange à sec ou dry-blend ne nécessite pas d'appareillage spécial, peut s'effectuer à température ambiante, ce qui le rend économique.

En général, la granulométrie des résines est comprise entre 20 et 200 µm. Lorsque l'agent matant est le DAT -ou l'un de ses dérivés- sa granulométrie avant incorporation dans la composition est de préférence inférieure à 20 µm et avantageusement inférieure à 5 µm.

Un second procédé d'obtention de compositions en poudre selon l'invention consiste à malaxer à l'état fondu tous les constituants dans un malaxeur de type approprié. Pour des compositions à base de résine(s) thermoplastique(s), la température de malaxage peut être comprise entre 150 et 300 °C et de préférence entre 180 et 230 °C. Pour des compositions à base de résine(s) thermodurcissable(s), la température de malaxage peut être comprise entre 80 et 140 °C et de préférence entre 90 et 120 °C. Le produit final est broyé selon les techniques habituelles, à la granulométrie souhaitée pour le revêtement. On peut aussi procéder par atomisation ou précipitation.

Les compositions selon l'invention peuvent constituer un mélange-maître ou un produit final.

Le mélange-maître qui présente l'avantage d'assurer une bonne prédispersion de la composition et peut ultérieurement être malaxé ou mélangé à sec avec de la ou des résines selon les procédés cités au-dessus.

Un troisième procédé d'obtention pour des compositions en poudre selon l'invention à base de PA consiste à effectuer une (co)polycondensation des monomères de PA en présence du ou des agents matants. A cet effet, les agents matants sont introduits dans l'autoclave en même temps que les monomères polyamides. La polymérisation est effectuée selon les procédures habituelles. On opère en général à une température comprise entre 150 et 300 °C et de préférence entre 190 et 250 °C.

Tout type d'appareil utilisé pour la polycondensation des polyamides peut être employé. On peut citer à titre d'exemple un réacteur équipé d'une agitation d'environ 50 trs/min, pouvant supporter une pression de 20 bars. La durée de polycondensation peut être comprise entre 5 et 15 heures, et de préférence entre 4 et 8 heures. Lorsque les opérations de polycondensation sont terminées, on obtient un mélange sous forme de granulés que l'on broie à la granulométrie souhaitée. On peut aussi procéder par précipitation ou atomisation.

La présente invention a également pour objet l'utilisation des compositions en poudre telles que définies précédemment pour le revêtement de substrats, notamment métalliques, ainsi que les substrats ainsi revêtus. A titre d'exemple de substrats, on peut citer les substrats métalliques ou comprenant une partie métallique, par exemple en fer, en acier ordinaire ou galvanisé, en aluminium ou alliage d'aluminium, les substrats en bois, en matières plastiques, en verre, ciment, terre cuite, et d'une manière générale les matériaux composites dont au moins un des éléments peut être choisi dans la liste précédente. Le substrat métallique peut être choisi dans une large gamme de produits. Il peut s'agir de pièces d'acier ordinaire ou galvanisé, de pièces en aluminium ou en alliage d'aluminium. L'épaisseur du substrat métallique peut être quelconque (par exemple de l'ordre du dixième de mm, comme de l'ordre de quelques dizaines de cm).

Selon une technique connue qui ne constitue pas en elle-même un objet de l'invention, le substrat métallique, et notamment en acier ordinaire, en aluminium ou en alliage d'aluminium a pu subir un ou plusieurs des traitements de surface suivants, cette liste n'étant pas limitative : dégraissage grossier, dégraissage alcalin, brossage, grenailage ou sablage, dégraissage fin, rinçage à chaud, dégraissage phosphatant, phosphatations fer/zinc/tri-cations, chromatisation, rinçage à froid, rinçage chromique.

A titre d'exemples de substrats métalliques aptes à être revêtus avec une composition selon l'invention, on peut citer : acier dégraissé, lisse ou grenailé, acier dégraissé phosphaté, acier phosphaté fer ou zinc, acier galvanisé Sendzimir, acier électrozingué, acier galvanisé au bain, acier cataphorèse, acier chromaté, acier anodisé, acier sablé corindon, aluminium dégraissé, aluminium lisse ou grenailé, aluminium chromaté.

La composition à base de résine selon l'invention est donc appliquée sous forme de poudre sur le substrat. L'application de la composition en poudre peut s'effectuer selon les techniques d'application habituellement mises en oeuvre. Le broyage des poudres peut s'effectuer dans des appareils refroidis cryogéniquement ou à forte absorption d'air (broyeurs à couteaux, à marteaux, à disques...). Les particules de poudre obtenues sont sélectionnées dans des appareils appropriés pour éliminer des tranches granulométriques non souhaitées : par exemple, des grains trop gros et/ou trop fins.

Parmi les techniques d'application en poudre, on peut citer la projection électrostatique, le trempage en lit fluidisé, le lit fluidisé électrostatique (par exemple, celui décrit dans les brevets DD 277 395 et DD 251 510), techniques préférées pour réaliser le revêtement des substrats selon l'invention.

En projection électrostatique, la poudre est introduite dans un pistolet où elle est véhiculée par de l'air comprimé et passe dans une buse portée à un potentiel élevé généralement compris entre une dizaine et une centaine de kV. La tension appliquée peut être de polarité positive ou négative. Le débit de poudre dans le pistolet est généralement compris entre 10 et 200 g/min, et de préférence entre 50 et 120 g/min. Lors de son passage dans la buse, la poudre se charge électrostatiquement. Les particules de poudre véhiculées par l'air comprimé viennent s'appliquer sur la surface métallique à revêtir, ladite surface étant elle-même reliée à la terre, c'est-à-dire à un potentiel électrique nul. Les particules de poudre sont retenues sur cette surface par leur charge électrostatique. Ces forces sont suffisantes pour que l'objet poudré puisse être revêtu et déplacé puis chauffé dans un four à une température qui provoque la fusion de la poudre.

La projection électrostatique des compositions à base de polyamide selon l'invention quelle que soit la polarité d'application présente un avantage certain car on pourra notamment utiliser les installations industrielles standard existantes qui sont conçues pour la projection électrostatique de revêtements en poudre en une seule polarité, dans ce cas, le substrat métallique subit une préparation de surface.

En général, on peut utiliser une poudre de granulométrie moyenne comprise entre 5 et 100 μm et de préférence entre 20 et 80 μm . L'épaisseur du revêtement est de préférence comprise entre 80 et 140 μm .

Dans le cas du procédé de trempage en lit fluidisé, le substrat métallique à revêtir, soigneusement préparé, en subissant par exemple un ou plusieurs traitements de surface énumérés ci-dessus, est chauffé dans un four à une température déterminée suivant notamment la nature dudit substrat, sa forme, son épaisseur et l'épaisseur de revêtement désirée. Le substrat ainsi chauffé est ensuite plongé dans une composition de poudre selon l'invention maintenue en suspension par un gaz en

circulation dans une cuve à fond poreux. La poudre fond au contact des surfaces chaudes et forme ainsi un dépôt dont l'épaisseur est fonction de la température du substrat et de sa durée d'immersion dans la poudre.

La granulométrie des poudres mises en oeuvre en lit fluidisé peut être comprise entre 10 et 1000 μm et de préférence, entre 40 et 160 μm . En général, l'épaisseur du revêtement peut être comprise entre 150 et 1 000 μm , et de préférence entre 350 et 450 μm .

On ne sortirait pas du cadre de l'invention en appliquant sur le substrat dégraissé un primaire d'adhérence sous forme liquide ou pulvérulente avant d'appliquer les poudres de l'invention.

La présente invention concerne aussi un matériau composite comprenant un substrat et comprenant un revêtement formé des compositions en poudre de l'invention. L'invention concerne aussi le matériau précédent, la couche de poudre ayant été fondue pour former un revêtement mat.

MANIERES DE REALISER L'INVENTION

Synthèse du DAT

A température ambiante inférieure à 35°C, on dissout 93 g d'aniline et 106 g de carbonate de sodium dans 4 l d'eau. on dissout par ailleurs 101,5 g de chlorure d'acide téréphtalique dans 0,25 l de chlorure de méthylène. On mélange alors les 2 solutions et les agite vigoureusement. Un précipité blanc apparaît. Le mélange est ensuite lavé et filtré et le précipité est séché. On obtient une poudre blanche de granulométrie moyenne d'environ 10 μm que l'on désagglomère par broyage jusqu'à la granulométrie moyenne de 5 μm . La température de fusion de la poudre (DAT) est 335 °C et sa température de modification cristalline est 220 °C. Le DAT obtenu est utilisé ci-dessus est utilisé dans les essais suivants.

Dans tout ce qui suit,

* les proportions des divers constituants sont pondérales, sauf indication contraire

*PA-11 désigne un polyamide 11 de masse molaire \overline{Mn} avant application comprise entre 9.000 et 15.000 de granulométrie inférieure à 100 μm et de diamètre moyen égal à environ 30 μm pour application électrostatique et de granulométrie inférieure à 400 μm et de diamètre moyen égal à environ 100 μm pour application trempage.

* DAT : acide téréphtalique dianilide

* mélange dry-blend : mélange par dispersion à sec de matières pulvérulentes dans un disperseur rapide du type Henschel®

* mélange par extrusion : mélange à l'état fondu à l'aide d'une extrudeuse

* viscosité inhérente : viscosité en solution à 20 °C pour 0,5 g de polymère dans 50 ml de métacrésol ; la viscosité inhérente des PA-11 pour application électrostatique est comprise entre 0,8 et 1,0 ; la viscosité inhérente des PA-11 pour trempage est comprise entre 0,9 et 1,1

5 * %_o : proportion exprimée par rapport à la résine de base ou au mélange (résine + additif(s)) mentionné(e) précédemment

Exemple 1 Mélange à sec à base de PA-11 pur ou naturel (sans charges et sans pigments)/Poudre pour application électrostatique

A. Composition du revêtement

10 Dans un mélangeur rapide de type Henschel®, on charge 1,5 kg de poudre PA-11, et 75 g de DAT (50%_o). On brasse le mélange 100 s à une vitesse de 1800 trs/min. La poudre obtenue est mise en oeuvre telle quelle.

Le PA-11 naturel contient environ 2% en masse d'additifs d'étalement et d'antioxydant et 30%_o d'agent d'autoapplicabilité décrit dans le brevet
15 EP412.888(résine époxy/sulfonamide).

B. Application

La poudre obtenue précédemment est déposée à température ambiante par projection électrostatique sur une plaque d'acier qui a préalablement subi un dégraissage suivi d'un traitement de surface mécanique (grenailage). La plaque
20 revêtue de poudre passe ensuite dans un four ventilé de vitesse d'air comprise entre 1 et 5 m/s maintenu à 220°C où elle séjourne 10 min puis est retirée du four et refroidie librement à l'air.

C. Evaluation

On mesure le brillant spéculaire du film ainsi obtenu, d'épaisseur comprise entre
25 80 et 150 µm, à l'aide d'un brillancemètre sous un angle de 60°.

Le tableau 1 indique les mesures de brillance d'un film obtenu à partir de la composition décrite de l'exemple 1.A et d'un film obtenu à partir d'une formulation identique sans DAT.

30

Tableau 1

	Poudre sans DAT	Poudre Ex 1
Brillance à 60°	44,5%	7,2%
Ecart type	2,2	0,3

Exemple 2 Mélange par extrusion à base de PA-11 pur/Poudre pour application électrostatique

A. Composition du revêtement

35 Un prémélange de PA-11 naturel, d'antioxydant, d'agent d'étalement et de DAT en concentration 60%_o est réalisé dans un disperseur du type Henschel®. L'ensemble homogénéisé est alors introduit dans une extrudeuse à une température de consigne

comprise entre 190 et 220°C et avec un temps de séjour matière de l'ordre de 30 s. En sortie d'extrudeuse, le produit ainsi obtenu est refroidi puis broyé de manière à obtenir une poudre de granulométrie inférieure à 100 µm et de diamètre moyen égal à 30 µm. A cette poudre est ajouté en dry blend 30% d'agent d'autoapplicabilité décrit dans le brevet EP412.888(résine époxy/sulfonamide).

B. Application

La poudre obtenue en 2.A est déposée par projection électrostatique sur une plaque d'acier dans les mêmes conditions que celles décrites en 1.B.

C. Evaluation

On mesure le brillant spéculaire du film ansi obtenu, d'épaisseur comprise entre 80 et 150 µm, à l'aide d'un brillancemètre sous un angle de 60°.

Le tableau 2 indique les mesures de brillance d'un film obtenu à partir de la composition décrite en 2.A et d'un film obtenu à partir d'une formulation identique sans l'additif DAT.

Tableau 2

	Poudre sans DAT	Poudre Ex 2.A
Brillance à 60°	70,5%	20,2%
Ecart type	0,7	0,4

Exemple 3 Mélanges à sec à base de PA-11 noir/Poudres pour application électrostatique

A.Composition des revêtements

Un prémélange constitué de 910 parties en poids de PA-11 naturel, de 90 parties en poids de charge minérale à base de silice et de carbonate de calcium, de 5 parties en poids de noir de carbone, de 12 parties en poids d'antioxydant est réalisé dans un disperseur du type Henschel®. L'ensemble homogénéisé est alors introduit dans une extrudeuse à une température de consigne comprise entre 190 et 220°C et un temps de séjour matière de l'ordre de 30 s. En sortie d'extrudeuse, le produit ainsi obtenu est refroidi puis broyé pour atteindre une poudre de granulométrie inférieure à 100 µm et de diamètre moyen égal à 30 µm (PA-11 noir).

Dans un mélangeur rapide de type Henschel®, on charge 1,5 kg de poudre PA-11 noir décrit précédemment, 30% d'agent d'autoapplicabilité décrit dans le brevet EP412.888(résine époxy/sulfonamide) et plusieurs concentrations de DAT. On brasse les mélanges pendant 100 s à la vitesse de 1800 trs/min.

B. Application

Les poudres obtenues en 3.A sont déposées par projection électrostatique sur une plaque d'acier dans les mêmes conditions que celles décrites en 1.B.

C. Evaluation

On mesure le brillant spéculaire des films ansi obtenus, d'épaisseur comprise entre 80 et 150 μm , à l'aide d'un brillancemètre sous un angle de 60°.

Le tableau 3 indique les mesures de brillance des films obtenus à partir des compositions décrites de l'exemple 3.A et d'un film obtenu à partir d'une formulation
5 identique.

Tableau 3

% de DAT	0	40	50	60
Brillance à 60°	73,5%	43,6%	25,2%	17,1%
Ecart type	0,5	0,7	0,8	0,3

Exemple 4 Mélange par extrusion à base de PA-11 noir/Poudre pour application électrostatique

A. Composition du revêtement

Un prémélange constitué de 910 parties en poids de PA-11 naturel, de 90 parties en poids de charge minérale à base de silice et de carbonate de calcium, de 5 parties en poids de noir de carbone, de 12 parties en poids d'antioxydant et d'agent d'étalement et de 60 parties en poids de DAT est réalisé dans un disperseur du type
15 Henschel®. L'ensemble homogénéisé est alors introduit dans une extrudeuse à une température de consigne comprise entre 190 et 220°C et avec un temps de séjour matière de l'ordre de 30 secondes. En sortie de l'extrudeuse, le produit ainsi obtenu est refroidi puis broyé pour atteindre une poudre de granulométrie inférieure à 100 μm et de diamètre moyen égal à 30 μm (PA-11 noir 4).

20 Cette poudre contient également 30‰ d'agent d'autoapplicabilité décrit dans le brevet EP412.888(résine époxy/sulfonamide).

B. Application

La poudre obtenue en 4.A est déposée par projection électrostatique sur une plaque d'acier dans les mêmes conditions que celles décrites en 1.B.

C. Evaluation

On mesure le brillant spéculaire du film ansi obtenu, d'épaisseur comprise entre 80 et 150 μm , à l'aide d'un brillancemètre sous un angle de 60°.

Le tableau 4 indique les mesures de brillance d'un film obtenu à partir de la composition décrite en 4.A et d'un film obtenu à partir d'une formulation identique
30 sans l'additif DAT.

Tableau 4

	Poudre sans DAT	PA-11 noir 4
Brillance à 60°	71,1%	1,5%
Ecart type	0,6	0,1

Exemple 5 Mélange à sec à base de PA-11 noir/Poudres pour application électrostatique

A. Composition des revêtements

Un prémélange constitué de 58% en poids de PA-11 naturel, de 39,5% de charge minérale à base de carbonate de calcium, de 0,5% de noir de carbone, de 2% d'antioxydant et d'agent d'étalement est réalisé dans un disperseur du type Henschel®. L'ensemble homogénéisé est alors introduit dans une extrudeuse à une température de consigne comprise entre 190 et 220°C et avec un temps de séjour matière de l'ordre de 30 s. En sortie d'extrudeuse, le produit ainsi obtenu est refroidi puis broyé pour atteindre une poudre de granulométrie inférieure à 100 µm et de diamètre moyen égal à 30 µm (PA-11 noir 5).

Dans un mélangeur rapide de type Henschel®, on charge la poudre PA-11 noir 5 et plusieurs concentrations de DAT. On brasse les mélanges pendant 100 s à une vitesse de 1800 trs/min. Ces poudres contiennent 30‰ d'agent d'autoapplicabilité décrit dans le brevet EP412.888 (résine époxy/sulfonamide).

B. Application

Les poudres obtenues en 5.A sont déposées par projection électrostatique sur une plaque d'acier dans les mêmes conditions que celles décrites en 1.B.

C. Evaluation

On mesure le brillant spéculaire des films ainsi obtenus, d'épaisseur comprise entre 80 et 150 µm, à l'aide d'un brillancemètre sous un angle de 60°.

Le tableau 5 indique les mesures de brillance des films obtenus à partir des compositions décrites de l'exemple 5.A et d'un film obtenu à partir d'une formulation identique sans DAT.

Tableau 5

% de DAT	0	40	50	60
Brillance à 60°	40,2%	15,6%	8,8%	5,1%
Ecart type	0,6	0,4	0,2	0,1

Exemple 6 Mélanges à sec à base de PA-11 noir/Poudres pour application électrostatique

A. Composition des revêtements

Un prémélange constitué de 78% en poids de PA-11 naturel, de 19,5% de charge minérale à base de carbonate de calcium, de 0,5% de noir de carbone, de 2% d'antioxydant et d'agent d'étalement est réalisé dans un disperseur du type Henschel®. L'ensemble homogénéisé est alors introduit dans une extrudeuse à une température de consigne comprise entre 190 et 220°C et avec un temps de séjour matière de l'ordre de 30 s. En sortie d'extrudeuse, le produit ainsi obtenu est refroidi puis broyé pour atteindre une poudre de granulométrie inférieure à 100 µm et de diamètre moyen égal à 30 µm (PA-11 noir 6).

Dans un mélangeur rapide de type Henschel®, on charge le PA-11 noir 6 et plusieurs concentrations de DAT. On brasse les mélanges 100 s à une vitesse de 1800 trs/min. Ces poudres contiennent 30‰ d'agent d'autoapplicabilité décrit dans le brevet EP412.888(résine époxy/sulfonamide).

5 B. Application

Les poudres obtenues en 6.A sont déposées par projection électrostatique sur une plaque d'acier dans les mêmes conditions que celles décrites en 1.B.

C. Evaluation

10 On mesure le brillant spéculaire des films ansi obtenus, d'épaisseur comprise entre 80 et 150 µm, à l'aide d'un brillancemètre sous un angle de 60°.

Le tableau 6 indique les mesures de brillance des films obtenus à partir des compositions décrites de l'exemple 6.A et d'un film obtenu à partir d'une formulation identique.

Tableau 6

% de DAT	0	30	35	40
Brillance à 60°	58,3%	31,8%	25,3%	12,2%
Ecart type	1,0	0,6	0,5	0,2

15

Exemple 7 Mélanges à sec à base de PA-11 gris/Poudres pour application électrostatique

A.Composition du revêtement

20 Un prémélange constitué de 87% en poids de PA-11 naturel, de 9,7% de pigment blanc, de 1,8% de noir de carbone et de pigment bleu à base de cobalt, de 1,5% d'antioxydant et d'agent d'étalement est réalisé dans un disperseur du type Henschel®. L'ensemble homogénéisé est alors introduit dans une extrudeuse à une température de consigne comprise entre 190 et 220°C et avec un temps de séjour matière de l'ordre de 30 s. En sortie d'extrudeuse, le produit ainsi obtenu est refroidi
25 puis broyé pour atteindre une poudre de granulométrie inférieure à 100 µm et de diamètre moyen égal à 30 µm (PA-11 gris 7).

Dans un mélangeur rapide de type Henschel®, on charge le PA-11 gris 7 et 50‰ de DAT. On brasse le mélange 100 s à une vitesse de 1800 trs/min.

30 Cette poudre contient également 30‰ d'agent d'autoapplicabilité décrit dans le brevet EP412.888(résine époxy/sulfonamide).

B. Application

La poudre obtenue en 7.A est déposée par projection électrostatique sur une plaque d'acier dans les mêmes conditions que celles décrites en 1.B.

C. Evaluation

35 On mesure le brillant spéculaire du film ansi obtenu, d'épaisseur comprise entre 80 et 150 µm, à l'aide d'un brillancemètre sous un angle de 60°.

Le tableau 7 indique les mesures de brillance d'un film obtenu à partir de la composition décrite en 7.A et d'un film obtenu à partir d'une formulation identique sans l'additif DAT.

Tableau 7

	Poudre sans DAT	Poudre Ex 7.A
Brillance à 60°	80,3%	5,2%
Ecart type	2,0	0,2

5 **Exemple 8 Mélanges à sec à base de PA-11 blanc/Poudres pour application électrostatique**

A. Composition des revêtements

10 Un prémélange constitué de 69% de PA-11 naturel, de 29,2% de pigment blanc, de 1,8% d'antioxydant et d'agent d'étalement est réalisé dans un disperseur du type Henschel®. L'ensemble homogénéisé est alors introduit dans une extrudeuse à une température de consigne comprise entre 190 et 220°C et avec un temps de séjour matière de l'ordre de 30 s. En sortie d'extrudeuse, le produit ainsi obtenu est refroidi puis broyé à une granulométrie inférieure à 100 µm et de diamètre moyen égal à 30 µm (PA-11 blanc 8).

15 Dans un mélangeur rapide de type Henschel®, on charge le PA-11 blanc 8 décrit précédemment et plusieurs concentrations de DAT. On brasse les mélanges pendant 100 s à une vitesse de 1800 trs/min.

La poudre contient 30‰ d'agent d'autoapplicabilité décrit dans le brevet EP412.888 (résine époxy/sulfonamide).

20 B. Application

Les poudres obtenues en 8.A sont déposées par projection électrostatique sur une plaque d'acier dans les mêmes conditions que celles décrites en 1.B.

C. Evaluation

25 On mesure le brillant spéculaire des films ainsi obtenus, d'épaisseur comprise entre 80 et 150 µm, à l'aide d'un brillancemètre sous un angle de 60°.

Le tableau 8 indique les mesures de brillance des films obtenus à partir des compositions décrites de l'exemple 8.A et d'un film obtenu à partir d'une formulation identique sans DAT.

Tableau 8

% de DAT	0	30	35	40
Brillance à 60°	50,3%	22,3%	13,2%	7,0%
Ecart type	1,8	0,9	0,5	0,1

30 **Exemple 9 Mélanges par extrusion à base de PA-11 blanc/Poudres pour application électrostatique**

A. Composition des revêtements

2 prémélanges constitués de 69% de PA-11 naturel, de 29,2% de pigment blanc, de 1,8% d'antioxydant et d'agent d'étalement et de respectivement 2,9% et 5,7% par

rapport à ce mélange de DAT sont réalisés dans un disperseur du type Henschel®. Une fois homogénéisés, ils sont introduits dans une extrudeuse à une température de consigne comprise entre 190 et 220°C et avec un temps de séjour matière de l'ordre de 30 s. En sortie d'extrudeuse, les produits obtenus sont refroidis puis broyés pour

atteindre une poudre de granulométrie inférieure à 100 µm et de diamètre moyen égal à 30 µm. Ces poudres contiennent 30% d'agent d'autoapplicabilité décrit dans le brevet EP412.888(résine époxy/sulfonamide).

B. Application

Les poudres obtenues en 9.A sont déposées par projection électrostatique sur une plaque d'acier dans les mêmes conditions que celles décrites en 1.B.

C. Evaluation

On mesure le brillant spéculaire des films ansi obtenus, d'épaisseur comprise entre 80 et 150 µm, à l'aide d'un brillancemètre sous un angle de 60°.

Le tableau 9 indique les mesures de brillance des films obtenus à partir des compositions décrites de l'exemple 9.A et d'un film obtenu à partir d'une formulation identique sans DAT.

Tableau 9

% DAT	0	2,9	5,7
Brillance à 60°	50,3%	24,1%	17,6%
Ecart type	1,8	1,1	1,2

Exemple 10 Mélanges par extrusion à base de PA-11 noir/Poudres pour application trempage en lit fluidisé

A. Composition des revêtements

2 prémélanges constitués de 910 parties en poids de PA-11 naturel, de 90 parties en poids de charge minérale à base de silice et de carbonate de calcium, de 5 parties en poids de noir de carbone, de 12 parties en poids d'antioxydant et d'agent d'étalement et de respectivement 60 et 100 parties en poids de DAT sont réalisés dans un disperseur du type Henschel®. Une fois homogénéisés ils sont extrudés dans les conditions indiquées en 9.A. En sortie de l'extrudeuse, les produits obtenus sont refroidis puis broyés pour atteindre une poudre de granulométrie inférieure à 400 µm et de diamètre moyen égal à 100 µm.

B. Application

Les poudres ainsi préparées sont placés dans une cuve de fluidisation constituée d'un fond poreux au travers duquel est distribué l'air d'alimentation assurant le mélange air / poudre. Les substrats métalliques à revêtir sont constitués de plaques d'acier qui ont préalablement subi un dégraissage suivi d'un traitement de surface mécanique (grenailage). Ces plaques sont placées dans une four ventilé de vitesse d'air comprise entre 3 et 6 m/s à une température de 330°C pendant une durée qui est fonction de l'épaisseur de l'acier constitutif des plaques à revêtir.

A la sortie du four, les plaques sont immergées dans la poudre fluidisée pendant 2 à 15 s de manière à ce que l'épaisseur de film déposé soit comprise entre 250 et 500 μm .

C. Evaluation

5 On mesure le brillant spéculaire des films ainsi obtenus, d'épaisseur comprise entre 250 et 500 μm , à l'aide d'un brillancemètre sous un angle de 60°.

Le tableau 10 indique les mesures de brillance des films obtenus à partir des compositions décrites de l'exemple 10.A et d'un film obtenu à partir d'une formulation identique sans DAT.

10

Tableau 10

% DAT	0	5,6	8,9
Brillance à 60°	63,1%	14,3%	8,7%
Ecart type	0,5	0,2	0,1

Exemple 11 Mélanges à sec à base de PA-11 noir/Poudres pour application trempage en lit fluidisé

A. Composition des revêtements

15 Un prémélange constitué de 98,5% de PA-11 naturel, de 0,5% de noir de carbone, de 1% d'antioxydant et d'agent d'étalement est réalisé dans un disperseur du type Henschel®. L'ensemble homogénéisé est alors introduit dans une extrudeuse à une température de consigne comprise entre 190 et 220°C et avec un temps de séjour matière de l'ordre de 30 s. En sortie d'extrudeuse, le produit ainsi obtenu est refroidi puis broyé pour atteindre une poudre de granulométrie inférieure à 400 μm et de diamètre moyen égal à 100 μm (PA-11 noir 11).

20

Dans un mélangeur rapide de type Henschel®, on charge le PA-11 noir 11 décrit précédemment avec respectivement 20, 30, 40‰ de DAT. On brasse les mélanges 100 s à une vitesse de 900 trs/m.

B. Application

25 On revêt des plaques d'acier à l'aide des poudres préparées en 11.A dans les conditions décrites en 10.B.

C. Evaluation

On mesure le brillant spéculaire des films ainsi obtenus, d'épaisseur comprise entre 250 et 500 μm , à l'aide d'un brillancemètre sous un angle de 60°.

30

Le tableau 11 indique les mesures de brillance des films obtenus à partir des compositions décrites en 11.A et d'un film obtenu à partir d'une formulation identique sans DAT.

Tableau 11

‰ de DAT	0	20	30	40
Brillance à 60°	64,3%	56,8%	9,2%	4,0%
Ecart type	1,8	2,0	0,2	0,1

Exemple 12 Mélange à sec à base de PA-11 noir/Poudre pour application trempage en lit fluidisé

A. Composition du revêtement

Dans un mélangeur rapide de type Henschel®, on charge 1 kg de poudre PA-11 naturel, 6 g de noir de carbone et 30 g de DAT. On brasse le mélange 100 s à une vitesse de 900 trs/min. La poudre obtenue est mise en oeuvre telle quelle. Le PA-11 naturel contient environ 1% d'additifs d'étalement et d'antioxydant.

B. Application

On revêt une plaque d'acier à l'aide de la poudre préparée en 12.A dans les conditions décrites en 10.B.

C. Evaluation

On mesure le brillant spéculaire du film ainsi obtenu, d'épaisseur comprise entre 250 et 500 µm, à l'aide d'un brillancemètre sous un angle de 60°.

Le tableau 12 indique les mesures de brillance du film obtenu à partir de la composition décrite en 12.A et d'un film obtenu à partir d'une formulation identique sans DAT.

Tableau 12

% de DAT	0	30
Brillance à 60°	34,8%	9,3%
Ecart type	1,1	0,3

Exemple 13 Mélanges à sec à base de PA-11 gris/Poudres pour application trempage en lit fluidisé

A. Composition des revêtements

Un prémélange constitué de 87,3% de PA-11 naturel, de 9,7% de pigment blanc, de 1,8% de noir de carbone et de pigment bleu à base de cobalt, de 1,2% d'antioxydant et d'agent d'étalement est dispersé, homogénéisé, extrudé puis broyé dans les conditions indiquées en 11.A (PA-11 gris13).

Dans un mélangeur rapide de type Henschel®, on charge 1kg de PA-11 gris 13 et respectivement 25 et 30% de DAT. On brasse les mélanges 100 s à une vitesse de 900 trs/min.

B. Application

On revêt des plaques d'acier à l'aide des poudres préparées en 11.A dans les conditions décrites en 10.B.

C. Evaluation

On mesure le brillant spéculaire des films ainsi obtenus, d'épaisseur comprise entre 250 et 500 µm, à l'aide d'un brillancemètre sous un angle de 60°.

Le tableau 13 indique les mesures de brillance des films obtenus à partir des compositions décrites en 13.A et d'un film obtenu à partir d'une formulation identique sans DAT.

Tableau 13

% de DAT	0	25	30
Brillance à 60°	79,4%	36,7%	15,5%
Ecart type	2,1	1,4	0,8

Exemple 14 Mélanges par extrusion à base de PA-11 blanc/Poudres pour application trempage en lit fluidisé

A. Composition des revêtements

5 2 prémélanges constitué de 69% de PA-11 naturel, de 29% de pigment blanc, de 2% d'antioxydant et d'agent d'étalement et de respectivement 2,9% et 5,6% en poids de DAT par rapport au mélange des constituants précédents sont réalisés dans un disperseur du type Henschel®. Chacun des mélanges, une fois homogénéisé, est introduit dans une extrudeuse à une température de consigne comprise entre 190 et
10 220°C et avec un temps de séjour matière de l'ordre de 30 s. En sortie d'extrudeuse, les produits ainsi obtenus sont refroidis puis broyés pour obtenir une poudre de granulométrie inférieure à 400 µm et de diamètre moyen égal à 100 µm.

B. Application

15 On revêt des plaques d'acier à l'aide des poudres préparées en 11.A dans les conditions décrites en 10.B.

C. Evaluation

On mesure le brillant spéculaire des films ainsi obtenus, d'épaisseur comprise entre 250 et 500 µm, à l'aide d'un brillancemètre sous un angle de 60°.

20 Le tableau 14 indique les mesures de brillance des films obtenus à partir des compositions décrites en 14.A et d'un film obtenu à partir d'une formulation identique sans DAT.

Tableau 14

% de DAT	0	2,9	5,6
Brillance à 60°	39,6%	17,3%	5,3%
Ecart type	0,9	0,1	0,1

Exemple 15 Mélange à sec à base de PA-12 blanc/Poudre pour application trempage en lit fluidisé

A. Composition du revêtement

25 Un PA-12 formulé avec 0,7% en poids d'antioxydant et contenant 6,4% de charges (constituées de 84% en poids de dioxyde de titane, 2% de silice, 6% de phosphore et 8 % d'aluminium) de granulométrie inférieure à 500 µm, de diamètre moyen proche de 100 µm et de viscosité inhérente égale 1,01 vendu sous la
30 dénomination commerciale VESTOSINT® WEISS K 1011 de la société HÜLS est placé dans un disperseur du type Henschel®. On ajoute 25% de DAT. L'ensemble est homogénéisé pendant 100 s avec une vitesse de dispersion de 900 trs/min.

B. Application

On revêt une plaque d'acier à l'aide de la poudre préparée en 15.A dans les conditions décrites en 10.B.

C. Evaluation

On mesure le brillant spéculaire du film ainsi obtenu, d'épaisseur comprise entre 5 250 et 500 μm , à l'aide d'un brillancemètre sous un angle de 60°.

Le tableau 15 indique les mesures de brillance du film obtenu à partir de la composition décrite en 15.A et d'un film obtenu à partir d'une formulation identique sans DAT.

Tableau 15

% de DAT	0	25
Brillance à 60°	19,9%	9,4%
Ecart type	1,0	0,5

10 **Exemple 16** Mélange à sec à base de PA-12 gris/Poudre pour application trempage en lit fluidisé

A. Composition du revêtement

Dans un mélangeur rapide de type Henschel®, on charge 1 kg de poudre PA-12 gris vendue sous la dénomination commerciale VESTOSINT® NYLON 12 HUELS ESF 15 GRAU 9.7195 et 50‰ de DAT. On brasse le mélange 100 s à une vitesse de 1800 trs/min.

B. Application

On revêt une plaque d'acier à l'aide de la poudre préparée en 16.A dans les conditions décrites en 10.B.

20 C. Evaluation

On mesure le brillant spéculaire du film ainsi obtenu, d'épaisseur comprise entre 250 et 500 μm , à l'aide d'un brillancemètre sous un angle de 60°.

Le tableau 16 indique les mesures de brillance du film obtenu à partir de la composition décrite en 16.A et d'un film obtenu à partir d'une formulation identique 25 sans DAT.

Tableau 16

% de DAT	0	50
Brillance à 60°	20,2%	9,9%
Ecart type	0,3	0,2

Exemple 17 Mélange à sec à base de copolymère éthylène/acide acrylique/Poudre pour application trempage en lit fluidisé

A. Composition du revêtement

30 Une poudre noire constituée d'un polymère thermoplastique à base de copolymère éthylène/acide acrylique et de point de fusion égale à 96°C commercialisé sous la référence PLASTCOAT® PPA 571 est placée dans un disperseur Henschel® en mélange avec 10‰ de DAT. L'ensemble est homogénéisé pendant 100 s avec une vitesse de dispersion égale à 900 trs/m.

B. Application

La poudre ainsi préparée est mise dans une cuve de fluidisation constituée d'un fond poreux au travers duquel est distribué l'air d'alimentation assurant le mélange air / poudre. Les substrats métalliques sont constitués de plaques d'acier qui ont
5 préalablement subi un dégraissage suivi d'un traitement de surface mécanique (grenailage). Ces plaques sont placées dans un four ventilé de vitesse d'air comprise entre 3 et 6 mètres par seconde à une température de 300°C pendant une durée adaptable en fonction de l'épaisseur de l'acier constitutif des plaques à revêtir

10 A la sortie du four, les plaques sont immergées dans la poudre fluidisée pendant une durée comprise entre 2 et 15 s de manière à atteindre une épaisseur de film déposé comprise entre 250 et 500 µm.

C. Evaluation

On mesure le brillant spéculaire des films ainsi obtenus, d'épaisseur comprise entre 250 et 500 µm, à l'aide d'un brillancemètre sous un angle de 60°.

15 Le tableau 17 indique les mesures de brillance des films obtenus à partir de la composition décrite en 17.A et d'un film obtenu à partir d'une formulation identique sans DAT.

Tableau 17

% de DAT	0	10
Brillance à 60°	75,2%	31,8%
Ecart type	3,1	1,3

20 **Exemple 18 Mélange à sec à base de résine époxy naturelle/Poudre pour application électrostatique**

A. Composition du revêtement

Dans un mélangeur rapide de type Henschel®, on charge 1 kg de poudre époxy (DGEBA) naturel de poids équivalent d'époxy (EEW) égale à 895 g et de granulométrie inférieure à 100 µm avec un diamètre moyen égal à 35 µm, 50% d'agent
25 réticulant constitué de dicyandiamide et 50% de DAT. On brasse le mélange 100 s à une vitesse de 1800 trs/min.

B. Application

30 La poudre obtenue en 18.A est déposée à température ambiante par projection électrostatique sur plaques d'acier qui ont préalablement subi un dégraissage suivi d'un traitement de surface mécanique (grenailage). La plaque ainsi revêtue passe ensuite dans un four ventilé de vitesse d'air comprise entre 1 et 5 m/s maintenu à 200°C où elle séjourne 10 min puis est retirée du four et refroidie librement à l'air.

C. Evaluation

35 On mesure le brillant spéculaire des films ainsi obtenus, d'épaisseur comprise entre 40 et 120 µm, à l'aide d'un brillancemètre sous un angle de 60°.

Le tableau 18 indique les mesures de brillance des films obtenus à partir de la composition décrite en 18.A et d'un film obtenu à partir d'une formulation identique sans DAT.

Tableau 18

% de DAT	0	50
Brillance à 60°	89,2%	39,4%
Ecart type	4,4	0,7

5 **Exemple 19 Mélange à sec à base de résine époxy blanche/Poudre pour application électrostatique**

A. Composition du revêtement

10 Un prémélange constitué de 1000 parties de résine époxy (DGEBA) naturel de poids équivalent d'époxy égale à 750 g (EEW), de 45 parties d'agent réticulant à base de dicyandiamide accéléré, de 350 parties de dioxyde de titane, de 5 parties de benzoïne, de 6 parties d'agent d'étalement est réalisé dans un disperseur Henschel®.

15 L'ensemble homogénéisé est alors introduit dans une extrudeuse à une température de consigne comprise entre 90 et 120°C et avec un temps de séjour matière de l'ordre de 40 s. En sortie de l'extrudeuse, le produit ainsi obtenu est refroidi puis broyé pour atteindre une poudre de granulométrie inférieure à 100 µm et de diamètre moyen égal à 30 µm.

Dans un mélangeur rapide de type Henschel®, on charge 1 kg de la poudre époxy blanc décrite précédemment et 50% de DAT. On brasse le mélange 100 s à une vitesse de 1800 trs/min.

20 B. Application

La poudre obtenue en 19.A est déposée à température ambiante par projection électrostatique sur des plaques d'acier qui ont préalablement subi un dégraissage suivi d'un traitement de surface mécanique (grenailage). Les plaque ainsi revêtues passent ensuite dans un four ventilé de vitesse d'air comprise entre 1 et 5 m/s maintenu à 25 200°C où il séjourne 10 min puis est retiré du four et refroidit librement à l'air.

C. Evaluation

On mesure le brillant spéculaire des films ainsi obtenus, d'épaisseur comprise entre 40 et 120 µm, à l'aide d'un brillancemètre sous un angle de 60°.

30 Le tableau 19 indique les mesures de brillance des films obtenus à partir de la composition décrite en 19.A et d'un film obtenu à partir d'une formulation identique sans DAT.

Tableau 19

% de DAT	0	50
Brillance à 60°	99,5%	70,3%
Ecart type	1,1	0,7

Exemple 20 Mélange à sec à base d'hybride polyester époxy blanc/Poudre pour application électrostatique

A. Composition des revêtements

Un prémélange constitué de 600 parties de résine polyester carboxylique d'indice d'acide égal à 35, telle que par exemple l'URALAC® P3560 de DSM, de 400 parties pour mille de résine époxy (DGEBA) de poids équivalent d'époxy égale à 895 g (EEW) telle que EPIKOTE® 1004 de SHELL, de 350 parties de dioxyde de titane, de 5 parties de benzoïne, de 6 parties d'agent d'étalement est réalisé dans un disperseur Henschel®.

L'ensemble homogénéisé est alors introduit dans une extrudeuse à une température de consigne comprise entre 90 et 120°C et avec un temps de séjour matière de l'ordre de 40 s. En sortie d'extrudeuse, le produit ainsi obtenu est refroidi puis broyé pour atteindre une granulométrie inférieure à 100 µm et de diamètre moyen égal à 30 µm (polyester/époxy blanc 20).

Dans un mélangeur rapide de type Henschel®, on charge 1 kg de polyester/époxy blanc 20 et 50 ‰ de DAT. On brasse le mélange 100 s à une vitesse de 1800 tours/minutes.

B. Application:

La poudre obtenue en A est déposée à température ambiante par projection électrostatique sur des plaques d'acier qui ont préalablement subi un dégraissage suivi d'un traitement de surface mécanique (grenailage). Les plaques revêtues passent ensuite dans un four ventilé de vitesse d'air comprise entre 1 et 5 m/s maintenu à 200°C où elles séjournent 10 min puis sont retirées du four et refroidies librement à l'air.

C. Evaluation:

Les films ainsi obtenus, d'épaisseur comprise entre 40 et 120 µm, sont analysés par un brillance-mètre sous un angle de 60°.

Le tableau 20 indique les mesures de brillance d'un film obtenu à partir des formulations de l'exemple 20.A et d'un film obtenu à partir d'une formulation identique sans DAT.

Tableau 20

	Poudre sans additif	Poudre Ex.20
Brillance à 60°	93,8%	40,9%
Ecart type	1,1	0,3

Exemple 21 Mélange à sec à base de polyester TGIC blanc/Poudre pour application électrostatique

A. Composition des revêtements

Un prémélange constitué de 1000 parties de résine polyester carboxylique d'indice d'acide égal à 35, de 67 parties d'agent réticulant triglycidyle isocyanurate (TGIC), de 350 parties de dioxyde de titane, de 5 parties de benzoïne, de 6 parties d'agent d'étalement est réalisé dans un Henschel®.

L'ensemble homogénéisé est alors introduit dans une extrudeuse à une température de consigne comprise entre 90 et 120°C et avec un temps de séjour matière de l'ordre de 40 s. A la sortie de l'extrudeuse, le produit ainsi obtenu est refroidi puis broyé pour atteindre une poudre de granulométrie inférieure à 100 µm et de diamètre moyen égal à 30 µm (polyester/TGIC blanc 21).

Dans un mélangeur rapide de type Henschel®, on charge 1 kg de polyester/TGIC blanc 21 et 50 ‰ de DAT. On brasse le mélange 100 s à une vitesse de 1800 tours/min.

B. Application

La poudre obtenue en A est déposée à température ambiante par projection électrostatique sur des plaques d'acier dans des conditions identiques à celles décrites en 20.B.

C. Evaluation:

Les films ainsi obtenus, d'épaisseur comprise entre 40 et 120 µm, sont analysés par un brillance-mètre sous un angle de 60°.

Le tableau 21 indique les mesures de brillance d'un film obtenu à partir des formulations de l'exemple 21.A et d'un film obtenu à partir d'une formulation identique sans DAT.

Tableau 21

	Poudre sans additif	Poudre Ex. 21
Brillance à 60°	96,5%	45,9%
Ecart type	1,5	0,8

Exemple 22 Mélange à sec à base de polyester TGIC blanc/Poudre pour application électrostatique

A. Composition des revêtements

Dans un mélangeur rapide de type Henschel®, on charge 1 kg de poudre Polyester/TGIC commercialisé par la société COURTAULDS sous la référence INTERPON® D 525 Satin blanc et 50 ‰ de DAT. On brasse le mélange 100 s à une vitesse de 1800 trs/min.

B. Application

La poudre obtenue en A est déposée à température ambiante par projection électrostatique sur des plaques d'acier dans des conditions identiques à celles décrites en 20.B.

C. Evaluation

Les films ainsi obtenus, d'épaisseur comprise entre 40 et 120 µm, sont analysés par un brillance-mètre sous un angle de 60°.

Le tableau 22 indique les mesures de brillance d'un film obtenu à partir des formulations de l'exemple 22.A et d'un film obtenu à partir d'une formulation identique sans DAT.

Tableau 22

	Poudre sans additif	Poudre Ex. 22
Brillance à 60°	47,8%	27,5%
Ecart type	0,6	0,4

5 **Exemple 23 Mélange à sec à base de polyester TGIC naturel/Poudre pour application électrostatique**

A. Composition des revêtements

10 Dans un mélangeur rapide de type Henschel®, on charge 1 kg de poudre Polyester/TGIC commercialisée par la société AKZO NOBEL sous la référence Vernis 23 P34NF et 50 % de DAT. On brasse le mélange 100 s à une vitesse de 1800 rs/min.

La poudre obtenue en A est déposée à température ambiante par projection électrostatique sur des plaques d'acier dans des conditions identiques à celles décrites en 20.B.

C. Evaluation:

15 Les films ainsi obtenus, d'épaisseur comprise entre 40 et 120 µm, sont analysés par un brillance-mètre sous un angle de 60°.

Le tableau 23 indique les mesures de brillance d'un film obtenu à partir des formulations de l'exemple 23.A et d'un film obtenu à partir d'une formulation identique sans DAT.

Tableau 23

	Poudre sans additif	Poudre Ex. 23
Brillance à 60°	100,9%	47,9%
Ecart type	0,4	0,4

20 **Exemple 24 Mélange en extrusion à base de polyester TGIC blanc/Poudre pour application électrostatique**

A. Composition des revêtements

25 Un prémélange constitué de 1.000 parties de résine polyester carboxylique d'indice d'acide égal à 35, de 67 parties de 1,3,5 triglycidyle isocyanurate (TGIC), de 350 parties de dioxyde de titane, de 60 parties de DAT, de 5 parties de benzoïne, de 6 parties d'agent d'étalement est réalisé dans un Henschel®.

30 L'ensemble homogénéisé est alors introduit dans une extrudeuse à une température de consigne comprise entre 90 et 120°C et avec un temps de séjour matière de l'ordre de 40 s. A la sortie de l'extrudeuse, le produit ainsi obtenu est refroidi puis broyé pour atteindre une poudre de granulométrie inférieure à 100 µm et de diamètre moyen égal à 30 µm.

B. Application:

La poudre obtenue en A est déposée à température ambiante par projection électrostatique sur des plaques d'acier dans des conditions identiques à celles décrites en 20.B.

C. Evaluation:

5 Les films ainsi obtenus, d'épaisseur comprise entre 40 et 120 μm , sont analysés par un brillance-mètre sous un angle de 60°.

Le tableau 24 indique les mesures de brillance d'un film obtenu à partir des formulations de l'exemple 24.A et d'un film obtenu à partir d'une formulation identique sans DAT.

10

Tableau 24

	Poudre sans additif	Poudre Ex. 24
Brillance à 60°	96,5%	15,2%
Ecart type	1,5	0,3

Exemple 25 Mélange en extrusion à base de PA-11 noir/Poudres pour application électrostatique (exemple comparant le brillant obtenu avec incorporation ou non de charges minérales)

A. Composition des revêtements

15

Un prémélange constitué de 58% en poids de PA-11 naturel, de 39% de charge minérale à base de carbonate de calcium, de 0,5% de noir de carbone, de 2% d'antioxydant et d'agent d'étalement est réalisé dans un disperseur du type Henschel®. L'ensemble homogénéisé est alors introduit dans une extrudeuse à une température de consigne comprise entre 190 et 220°C et avec un temps de séjour

20 matière de l'ordre de 30 s. En sortie d'extrudeuse, le produit ainsi obtenu est refroidi puis broyé pour atteindre une poudre de granulométrie inférieure à 100 μm et de diamètre moyen égal à 30 μm (PA-11 noir 25).

Ces poudres contiennent 30% d'agent d'autoapplicabilité décrit dans le brevet EP412.888(résine époxy/sulfonamide).

25

B. Application

Les poudres obtenues en 25.A sont déposées par projection électrostatique sur une plaque d'acier dans les mêmes conditions que celles décrites en 1.B.

C. Evaluation

30

On mesure le brillant spéculaire des films ainsi obtenus, d'épaisseur comprise entre 80 et 150 μm , à l'aide d'un brillancemètre sous un angle de 60°.

Le tableau 25 indique les mesures de brillance des films obtenus à partir des compositions décrites de l'exemple 25.A et des films obtenus à partir de formulations identiques sans les 29% de charges minérales à base de carbonate de calcium ainsi que pour les films obtenus à partir de la poudre de l'exemple 4.A (formulation

35 identique mais sans les charges et avec DAT).

Tableau 25

	Poudre sans charge minérale	Poudre Ex. 25	Poudre Ex. 4
Brillance à 60°	71,1%	40,2%	1,5%
Ecart type	0,6	0,6	0,1

Exemple 26 Mélanges à sec à base de PA-11 noir/Poudres pour application électrostatique (utilisation de whiskers minéraux à base de carbure de silicium)

5 A. Composition des revêtements

Un prémélange constitué de 910 parties en poids de PA-11 naturel, de 90 parties en poids de charge minérale à base de silice et de carbonate de calcium, de 5 parties en poids de noir de carbone, de 12 parties en poids d'antioxydant est réalisé dans un disperseur du type Henschel®. L'ensemble homogénéisé est alors introduit dans une extrudeuse à une température de consigne comprise entre 190 et 220°C et un temps de séjour matière de l'ordre de 30 s. En sortie d'extrudeuse, le produit ainsi obtenu est refroidi puis broyé pour atteindre une poudre de granulométrie inférieure à 100 µm et de diamètre moyen égal à 30 µm (PA-11 noir).

Dans un mélangeur rapide de type Henschel®, on charge 1,5 kg de poudre PA-11 noir décrit précédemment, 30‰ d'agent d'autoapplicabilité décrit dans le brevet EP412.888(résine époxy/sulfonamide) et 50 parties pour mille de whiskers minéraux à base de carbure de silicium (SiC) de diamètre compris entre 0,7 et 1,2 µm et de rapport de forme compris entre 10 et 25. On brasse le mélange pendant 100 s à la vitesse de 1800 trs/min.

20 B. Application

Les poudres obtenues en 26.A sont déposées par projection électrostatique sur une plaque d'acier dans les mêmes conditions que celles décrites en 1.B.

C. Evaluation

On mesure le brillant spéculaire des films ainsi obtenus, d'épaisseur comprise entre 80 et 150 µm, à l'aide d'un brillancemètre sous un angle de 60°.

Le tableau 26 indique les mesures de brillance des films obtenus à partir des compositions décrites de l'exemple 26.A et des films obtenus à partir de formulations identiques sans DAT.

Tableau 26

	Poudre sans Whiskers à base de SiC	Poudre Ex. 26
Brillance à 60°	73.5%	32,2%
Ecart type	0.5	0,9

REVENDICATIONS

1. Composition pour le revêtement de substrats d'aspect de surface mat comprenant une ou plusieurs résines thermoplastiques et/ou thermodurcissables choisies parmi

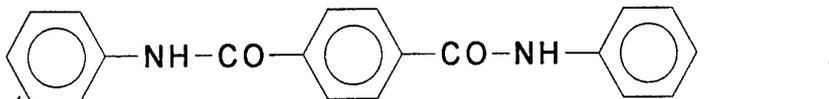
- 5 * les polyoléfines telles que PE, PP, leurs copolymères ou alliages
 * le PVC
 * les polyamides aliphatiques, cycloaliphatiques et/ou aromatiques, tels que les PA-11, PA-12, PA-12,12, PA-6, PA-6,6, PA-6,12, les élastomères thermoplastiques à base de polyamide, seuls, en mélange et/ou copolymérisés,

- 10 * les résines époxydes, époxy/phénoliques,
 * les hybrides époxy/polyester,
 * les résines polyesters,
 * les résines acryliques et polyuréthannes,

15 et un ou plusieurs agents matants caractérisée en ce que les agents matants se présentent majoritairement sous forme d'aiguilles ou paillettes de longueur moyenne comprise entre 1 et 200 μm et de préférence comprise entre 50 et 120 μm et de préférence voisine de 100 μm et de rapport de forme -i-e rapport longueur/diamètre compris entre 10 et 40.

20 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'agent matant est choisi parmi les whiskers.

3. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'agent matant est choisi parmi le DAT de formule I



et ses dérivés.

25 4. Composition selon la revendication 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle contient de 1 à 10 % en poids, et de préférence de 2 à 6 %, d'agent(s) matant(s).

5. Procédé de fabrication des compositions des revendications 1 à 4 par mélange à sec des différents constituants.

30 6. Procédé de fabrication des compositions des revendications 1 à 4 par mélange à l'état fondu des différents constituants suivi d'un broyage.

7. Revêtements de substrats sous forme de films mettant en oeuvre les compositions des revendications 1 à 4.

35 8. Procédé de fabrication de revêtements selon la revendication 7, caractérisé en ce que les compositions sont appliquées sur les substrats par trempage en lit fluidisé.

9. Procédé de fabrication de revêtements selon la revendication 7, caractérisé en ce que les compositions sont appliquées sur les substrats par projection électrostatique.

10. Matériaux composites d'aspect de surface mat comprenant un substrat et un revêtement de surface sous forme de film tel que défini à la revendication 7.

11. Matériaux composites selon la revendication 10 comprenant un substrat métallique et un revêtement issu d'une composition contenant du DAT pour l'ameublement, la décoration et le bâtiment.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. l. Application No
PCT/FR 95/00732

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C09D7/12 C09D5/03 C09D5/46		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C09D C08K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US,A,4 927 710 (KOJI TANAKA) 22 May 1990 see column 2, line 5-17 see column 4, line 25-28 ---	1,4,7,10
A	FR,A,2 204 674 (DU PONT DE NEMOURS) 24 May 1974 see claims 1,2,12,13; example 3 ---	1,4,5,7,9,10
A	FR,A,1 368 801 (MATEC-HOLDING) 7 August 1964 ---	
A	DE,A,36 10 757 (HÜLS) 1 October 1987 -----	
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents :		
'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	
'E' earlier document but published on or after the international filing date	'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	
'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.	
'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	'&' document member of the same patent family	
'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search <div style="text-align: center; font-weight: bold;">26 September 1995</div>	Date of mailing of the international search report <div style="text-align: center;">18.10.95</div>	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016	Authorized officer <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Girard, Y</div>	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 95/00732

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-4927710	22-05-90	JP-A- 2194067	31-07-90
		JP-A- 1271465	30-10-89
		JP-A- 2129270	17-05-90
FR-A-2204674	24-05-74	AU-B- 6198673	01-05-75
		BE-A- 806641	29-04-74
		DE-A- 2354657	09-05-74
		GB-A- 1404556	03-09-75
		JP-A- 49097852	17-09-74
FR-A-1368801	04-12-64	NONE	
DE-A-3610757	01-10-87	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De: Je Internationale No
PCT/FR 95/00732

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C09D7/12 C09D5/03 C09D5/46

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 C09D C08K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications vistes
X	US,A,4 927 710 (KOJI TANAKA) 22 Mai 1990 voir colonne 2, ligne 5-17 voir colonne 4, ligne 25-28 ---	1,4,7,10
A	FR,A,2 204 674 (DU PONT DE NEMOURS) 24 Mai 1974 voir revendications 1,2,12,13; exemple 3 ---	1,4,5,7, 9,10
A	FR,A,1 368 801 (MATEC-HOLDING) 7 Août 1964 ---	
A	DE,A,36 10 757 (HULS) 1 Octobre 1987 -----	

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

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

26 Septembre 1995

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

18. 10. 95

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

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Girard, Y

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De. .de Internationale No

PCT/FR 95/00732

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US-A-4927710	22-05-90	JP-A- 2194067	31-07-90
		JP-A- 1271465	30-10-89
		JP-A- 2129270	17-05-90

FR-A-2204674	24-05-74	AU-B- 6198673	01-05-75
		BE-A- 806641	29-04-74
		DE-A- 2354657	09-05-74
		GB-A- 1404556	03-09-75
		JP-A- 49097852	17-09-74

FR-A-1368801	04-12-64	AUCUN	

DE-A-3610757	01-10-87	AUCUN	
