

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

(11) Nº de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 973 367

(21) Nº d'enregistrement national :

11 52636

(51) Int Cl⁸ : C 03 C 25/40 (2011.01), E 06 B 9/24, E 06 B 9/52

(12)

BREVET D'INVENTION

B1

(54) FIL DE VERRE POURVU D'UN REVETEMENT A BASE DE POLYMERÉ ET ECRAN CONTE-NANT LEDIT FIL.

(22) Date de dépôt : 30.03.11.

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(30) Priorité :

Demande(s) d'extension :

(43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 05.10.12 Bulletin 12/40.

(71) Demandeur(s) : SAINT GOBAIN TECHNICAL FABRICS EUROPE — FR.

(45) Date de la mise à disposition du public du brevet d'invention : 21.02.20 Bulletin 20/08.

(72) Inventeur(s) : BLANCHARD BENJAMIN et CHUDA KATARZYNA.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche :

(73) Titulaire(s) : SAINT GOBAIN TECHNICAL FABRICS EUROPE.

Se reporter à la fin du présent fascicule

(74) Mandataire(s) : SAINT GOBAIN RECHERCHE Société anonyme.

FR 2 973 367 - B1



FIL DE VERRE POURVU D'UN REVETEMENT A BASE DE POLYMER ET ECRAN CONTENANT LEDIT FIL

L'invention se rapporte à un fil de verre pourvu d'un revêtement à base
5 de polymère, destiné à la fabrication d'un écran, notamment sous forme de grille, de tissu ou de tricot, utilisable en particulier en tant que moustiquaire.

Les écrans comportant un réseau de fils sont généralement disposés au niveau des fenêtres et des portes pour empêcher les insectes de pénétrer dans les habitations. La taille des mailles du réseau est adaptée pour retenir les
10 insectes, notamment les moustiques, sans s'opposer au passage de l'air et de la lumière.

De tels écrans sont généralement fabriqués à partir d'un fil comportant un revêtement à base d'un polymère, par exemple du polychlorure de vinyle (PVC) : le fil est assemblé sous la forme qui convient (grille, tissu ou tricot), puis
15 l'assemblage est traité dans une enceinte chauffé à une température autorisant la fusion du polymère, et refroidi à la température ambiante entraînant la solidification du polymère et la liaison des fils au niveau de leurs points de croisement.

Les écrans peuvent aussi être obtenus en réalisant un assemblage de
20 fils (grille, tissu ou tricot), puis en le traitant avec une composition de revêtement à base de polymère, et enfin en le soumettant à un traitement thermique tel que décrit précédemment en vue de lier les fils aux points de croisement.

Toutefois, les poussières et les salissures provenant de l'environnement
25 ambiant ont tendance à se coller sur ces écrans en obstruant tout ou partie des mailles, ce qui impose de devoir nettoyer l'écran de manière régulière.

On connaît des solutions pour limiter l'encrassement de moustiquaires et réduire ainsi le nombre de nettoyages pour une période donnée.

Une solution décrite dans CN-Y-2237104 consiste à intégrer l'écran
30 dans un bâti et à lui associer des moyens mécaniques de nettoyage tels que des brosses.

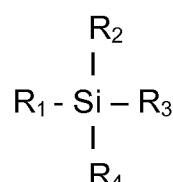
Dans US-A1-2004/0224147, il a été proposé un écran autonettoyant se présentant sous la forme d'un maillage de fils comportant un revêtement incluant soit des particules d'oxyde de titane dotées d'une activité

photocatalytique, soit des nanoparticules qui confèrent une faible énergie de surface à l'écran (la surface est dite « super-hydrophobe »).

De FR-A1-2 908 137, il est également connu un procédé de traitement d'une surface organique, par exemple en PVC, visant à former une couche 5 barrière au dessus de laquelle se trouve une couche photocatalytique à base d'oxyde de titane. Le procédé opère à la pression atmosphérique, en présence d'un gaz ionisé qui permet la formation d'une couche, en particulier en SiO₂, présentant une meilleure adhésion à la couche à base d'oxyde de titane.

La présente invention a pour but d'obtenir un fil de verre revêtu d'une 10 couche à base de polymère qui permet notamment la fabrication d'écrans présentant une résistance améliorée aux salissures.

Ce but est atteint en ajoutant, dans le polymère formant la couche de revêtement, un silane de formule (I) suivante :



dans laquelle

- R₁, R₂, R₃, identiques ou différents, représentent
 - un groupement alkyle en C₁-C₆,
 - un groupement alcényle en C₂-C₆,
 - un groupement alcynyle en C₂-C₆,
 - un groupement aryle en C₆-C₁₀,
 - un groupement hydroxyle,
 - un groupement alkoxy en C₁-C₆,
 - un groupement aryloxy en C₆-C₁₀,
 - un groupement acyloxy en C₁-C₆,
 - un groupement alkylcarbonyle en C₂-C₇,
- au moins deux des groupements R₁, R₂, R₃ représentant un groupement hydroxyle ou un groupement alkoxy, et
- R₄ représente
 - un groupement renfermant au moins une fonction epoxy,
 - un groupement aryle, éventuellement substitué,
 - atome d'halogène ou un groupement portant au moins un atome d'halogène, notamment de fluor,

- un groupement renfermant au moins une fonction aldéhyde,
- un groupement portant au moins une fonction renfermant un atome de soufre ou de phosphore,
- un groupement acryloxy ou méthacryloxy,

5 ledit groupement portant les fonctions précitées étant un groupement carboné en C₁-C₁₈, de préférence C₁-C₈, pouvant contenir au moins hétéroatome d'oxygène ou de soufre.

De préférence, les groupements R₁, R₂ et R₃ sont choisis parmi les groupements méthyle, éthyle, méthoxy et éthoxy.

10 De préférence encore, le groupement R₄ est :

- un groupement portant au moins une fonction epoxy en position terminale, notamment un groupement glycidoxylalkyle dans lequel le radical alkylène renferme 1 à 8 atomes de carbone, avantageusement le glycidoxypropylique,

15 - un groupement aryle, notamment phényle,

- un atome d'halogène ou une chaîne aliphatique renfermant 1 à 9 atomes de carbone portant au moins un atome d'halogène, notamment de fluor.

Le silane particulièrement préféré est le 3-glycidoxypropyl-méthyldimethoxysilane, le 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane, le phényl-triéthoxysilane et le triéthoxyfluorosilane.

20 Le polymère entrant dans la constitution du revêtement est un polymère thermoplastique éventuellement à caractère élastomérique. A titre d'exemples, on peut citer les polyoléfines telles que le polyéthylène et le polypropylène, les polymères vinyliques tels que le polyacétate de vinyle, les copolymères acétate de vinyle-chlorure de vinyle, le polychlorure de vinyle, le polychlorure de vinylidène et les polymères (méth)acryliques. Le polychlorure de vinyle est préféré.

25 Le cas échéant, un plastifiant peut être utilisé pour conférer plus de souplesse au polymère précité. Le plastifiant est généralement choisi parmi les esters d'acide organique, de préférence contenant au moins deux groupes carboxyliques, par exemple les phtalates d'alkyle et/ou d'aryle et les adipates d'alkyle, les phosphates et les huiles végétales, notamment de soja ou de ricin, ou issues de coupes pétrolières, notamment paraffiniques, aromatiques ou naphténiques.

Les plastifiants préférés à associer au PVC sont les phtalates d'alkyle et/ou d'aryle, par exemple le di(2-éthylhexyl)phtalate, le dibutylphtalate, le dioctylphtalate, le diphenylphtalate et le phtalate de butyle et de benzyle, les adipates d'alkyle, par exemple le di(2-éthylhexyl)adipate, le dibutyladipate et le dioctyladipate, et les phosphates.

Le mélange du polymère et du plastifiant se présente sous la forme d'un plastisol ou d'une pâte.

Le mélange de polymère, de silane et éventuellement de plastifiant peut contenir en outre des additifs conventionnels, par exemple des stabilisants thermiques, des lubrifiants, des retardateurs de flamme, des pigments organiques et/ou inorganiques, des agents de glissement tels que des silicones, et des agents anti-UV qui permettent de protéger le polymère du rayonnement lumineux.

Le fil pourvu d'un revêtement à base de polymère selon l'invention peut être utilisé tel quel pour fabriquer des écrans, par exemple sous la forme de grilles, de tissus ou de tricots.

Le fil peut comprendre en outre au moins une couche supplémentaire qui se superpose à la couche de polymère précitée, laquelle couche supplémentaire permet de conférer au fil des propriétés spécifiques.

A titre d'exemples de telles couches, on peut citer :

- les couches photocatalytiques qui contiennent des particules de TiO₂ sous forme anatase, généralement dans une matrice de silice mésoporeuse. Le plus souvent, on associe une sous-couche barrière, notamment en silice, à la couche photocatalytique disposée entre la couche de PVC et ladite couche photocatalytique afin d'éviter la dégradation du PVC par les particules de TiO₂,

- les couches antistatiques, notamment obtenues par voie sol-gel, par exemple les couches d'ITO (indium – oxyde d'étain), les couches de SnO₂ dopées par un métal, notamment Sb, Nb, Ta ou W, et les couches de ZnO dopées ou non par Sn, Al, In, Y, Zr ou B, ainsi que les couches à base d'une matrice polymère UV-réticulable ou thermoréticulable contenant des nanoparticules d'ITO,

- les couches hydrophiles, notamment à base de silice, déposées par voie sol-gel ou par plasma atmosphérique comme décrit par exemple dans FR 2 908 137 A1,

- les couches hydrophobes et/ou oléophobes, notamment constituées d'une matrice (sous forme d'une couche ou de billes) de silice greffée par des composés fluorés, en particulier des trialkoxyfluoroalkylsilanes, des alkylsilanes, des arylsilanes ou des hexaalkyldisilazanes.

5 La quantité de revêtement à base de polymère déposé sur le fil de verre représente généralement 15 à 80 % du poids total du fil revêtu, de préférence 50 à 70 % et avantageusement 55 à 65 %.

La quantité de silane déposé sur le fil de verre représente 0,5 à 15 % du poids total du revêtement, de préférence 1 à 10 % et avantageusement 3 à 7
10 %.

On obtient le fil conforme à l'invention en appliquant une composition renfermant le polymère et le silane sur un fil de verre renfermant une pluralité de filaments de verre.

Le fil de verre conforme à l'invention est un fil composé d'une multitude
15 de filaments de verre (ou fil de base) ou un fil obtenu par assemblage de plusieurs fils de base en stratifils (« roving » en anglais), un fil co-mêlé composé de filaments de verre et de filaments thermoplastiques intimement mélangés ou un fil mixte constitué de fils de verre et de fils de thermoplastique assemblés. Le fil de base et les fils constitués de filaments de verre et de polyester sont
20 préférés.

Le fil précité peut être un fil sans torsion ou un fil retordu, par exemple avec une torsion de 0,4 à 1 tour par centimètre.

Le verre entrant dans la constitution des fils peut être de tout type, par exemple E, C, R, AR (alcali-résistant). On préfère le verre E.

25 Le diamètre des filaments de verre constituant les fils peut varier dans une large mesure, par exemple de 3 à 30 µm et de préférence de 5 à 20 µm. De la même manière, de larges variations peuvent survenir dans la masse linéique du fil qui peut aller de 10 à 100 tex et de préférence de 20 à 50 tex.

Le fil de verre peut être nu ou pourvu d'une couche à base d'un
30 polymère, de préférence de même nature chimique que le polymère de la couche de revêtement contenant le silane de formule (I) conforme à l'invention.

Le fil de verre de l'invention est obtenu en appliquant ladite composition de revêtement sur le fil de verre précité par tout moyen connu de l'homme du métier, par exemple par imprégnation (« dip coating » en anglais), notamment

par passage au travers d'une filière ou dans un bain, ou extrusion. De préférence, l'application est effectuée par passage au travers d'une filière, en faisant passer le fil dans une boucle alimentée avec la composition de revêtement, puis dans une enceinte chauffée, le fil étant finalement collecté
5 sous la forme d'un enroulement. La température de l'enceinte varie selon la nature du polymère utilisé : elle est supérieure à la température de ramollissement du polymère et en tout état de cause est largement inférieure à la température de dégradation du polymère. Dans le cas du polychlorure de vinyle, la température varie de 100 à 250°C.

10 Le fil de verre obtenu est utilisé pour fabriquer des écrans sous forme de grilles, de tissus ou de tricots utilisables notamment en tant que moustiquaires.

De manière conventionnelle, on forme les grilles en superposant une première nappe de fils de verre parallèles orientés dans une direction et une deuxième nappe de fils de verre parallèles orientés dans une autre direction, de
15 préférence dans des directions formant un angle généralement de l'ordre de 90°.

Les tissus et les tricots de fils de verre peuvent être obtenus par toute méthode connue de l'homme du métier.

Les grilles, les tissus et les tricots sont ensuite soumises à un traitement
20 thermique qui vise à coller les fils au niveau de leurs points de contact ou d'intersection et par conséquent de consolider la grille. La température du traitement varie selon la nature du polymère, supérieure à la température de ramollissement et inférieure à la température de dégradation du polymère. Pour le polychlorure de vinyle, la température varie de 100 à 250°C.

25 Le cas échéant, une couche supplémentaire peut être appliquée sur la grille, le tissu ou le tricot, à partir d'un sol-gel tel que mentionné précédemment. Le sol-gel peut être appliqué par imprégnation, pulvérisation, au rouleau ou au rideau, suivi d'une étape de traitement thermique, par exemple dans une enceinte à air chaud ou sous une ou plusieurs lampes à rayonnement infrarouge.
30

Les grilles, les tissus et les tricots incorporant les fils de verre selon l'invention ont une masse surfacique qui varie dans une large mesure, par exemple de 50 à 300 g/m², de préférence 70 à 200 g/m².

L'écran conforme à l'invention peut être utilisé en tant que moustiquaire mais aussi store ou pare-soleil, disposé à l'intérieur ou à l'extérieur.

Les exemples qui suivent permettent d'illustrer l'invention sans toutefois la limiter.

5 EXEMPLES 1 A 4

Dans un récipient, on verse 95 parts en poids d'un plastisol de PVC et 5 parts en poids du silane suivant :

- 3-glycidoxypipropyltrimethoxysilane : exemple 1
- phényltriethoxysilane : exemple 2
- triethoxyfluorosilane : exemple 3.

Le plastisol de PVC utilisé comprend 66,5 % en poids de PVC et 33,5 % en poids d'un phtalate de butyle ou de benzyle.

La composition obtenue est déposée sur une plaque de verre au moyen d'un tire-film (épaisseur : 200 µm), puis la plaque est placée dans une étuve à 160°C pendant 5 minutes.

Dans les mêmes conditions, on dépose sur une plaque de verre une composition de PVC ne contenant pas de silane (Référence).

La plaque de verre est placée dans une enceinte climatique (40°C ; humidité relative : 95 %). Sur la plaque maintenue à la température ambiante, 20 on dépose 3 µl d'eau et on mesure l'angle de contact au moyen d'un tensiomètre à différentes échéances. Les mesures sont rassemblées dans le tableau 1 suivant.

Tableau 1

	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Réf.
0 jour	83,5	90,8	92,8	79,7
1 jour	55,0	72,5	58,1	75,0
4 jours	36,0	72,4	47,5	71,2
6 jours	24,7	66,3	43,8	68,0
11 jours	-	53,6	39,1	67,9
14 jours	19,6	-	-	67,7
34 jours	23,3	-	-	66,5

On constate que les exemples 1 à 3 selon l'invention permettent de diminuer l'angle de contact c'est-à-dire d'avoir une surface plus hydrophile que la Référence.

EXEMPLES 5 ET 6 (COMPARATIF)

5 a) fabrication de l'écran de fils de verre

On fabrique en continu un fil de verre en faisant passer un fil de verre E, de masse linéique comprise entre 30 et 35 tex, dans un bain d'imprégnation contenant 95 parts en poids de plastisol de PVC et 5 parts en poids de 3-glycidoxypyropyltrimethoxysilane conforme à l'exemple 1. Le fil de verre obtenu 10 possède une masse linéique comprise entre 85 et 90 tex et l'épaisseur moyenne du revêtement de PVC est égale à 305 µm.

On fabrique de la même manière un fil de verre en utilisant un plastisol de PVC sans le silane précité (exemple 6 comparatif).

Avec le fil précité, on fabrique un tissu ayant une ouverture de maille 15 moyenne de dimension égale à 1000 µm x 1500 µm. Le tissu est traité dans une étuve à 165°C pendant un temps suffisant pour fondre le PVC et après refroidissement fixer les fils aux points de croisement.

b) test de salissure de l'écran

Un échantillon carré (11 cm de côté) de l'écran obtenu sous a) est 20 disposé au centre d'un chevalet incliné vers l'arrière d'un angle de 10° par rapport à la verticale. A 30 cm de l'échantillon, on place une buse de pulvérisation qui dispense un jet perpendiculaire (100 ml au total) à la surface de l'échantillon et sur la totalité de ladite surface.

La solution pulvérisée est représentative des salissures les plus 25 couramment rencontrées. La solution est une solution hydroalcoolique (rapport volumique eau:ethanol:isopropan-2-ol 51:26,5:22,5) qui contient les composés suivants dans les concentrations ci-après, exprimées en g/l :

	- acide stéarique	0,735
	- acide adipique	2,940
30	- graphite ($d_{50} = 2,5 \mu\text{m}$)	0,147
	- nitrate de calcium	0,235
	- nitrate de cuivre	0,044
	- nitrate de zinc	0,044
	- sulfate de potassium	0,117

- sulfate de sodium	0,088
- sulfate de calcium	0,088
- chlorure de sodium	0,088

Sur chaque échantillon d'écran, on définit 6 zones de mesure (carré de 4 cm de côté chacun) sur lesquelles on mesure la surface correspondant à l'ouverture des mailles avant et après le test de salissure. La mesure est effectuée grâce à un traitement d'image par transformée de Fourier qui procède par comptage des pixels blancs (surface propre) et des pixels noirs (surface salie). Le test est effectué sur 5 échantillons.

10 On calcule la perte de transparence, en pourcent, comme suit :
suit :

$$(\text{nombre de pixels noirs/nombre total de pixels}) \times 100$$

Les résultats sont les suivants :

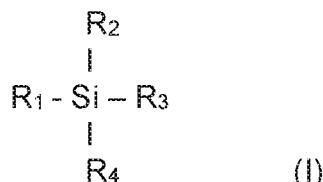
	Ex. 5	Ex. 6 (comp.)
Perte de transparence (%)	4,8	23,8

REVENDICATIONS

1. Ecran sous forme de grille, de tissu ou de tricot, **caractérisé en ce qu'il est** constitué de fils de verre, ledit fil de verre comprenant une couche de revêtement qui
5 comprend :

- un polymère choisi dans le groupe constitué par les copolymères acétate de vinyle-chlorure de vinyle, polychlorure de vinyle et polychlorure de vinylidène, et

- un silane de formule (I) suivante :



dans laquelle

- R_1 , R_2 , R_3 , identiques ou différents, représentent

- un groupement alkyle en C₁-C₆,
- un groupement alcényle en C₂-C₆,
- un groupement alcynyle en C₂-C₆,
- un groupement aryle en C₆-C₁₀,
- un groupement hydroxyle,
- un groupement alkoxy en C₁-C₆,
- un groupement aryloxy en C₆-C₁₀,
- un groupement acyloxy en C₁-C₆,
- un groupement alkylcarbonyle en C₂-C₇,

25 au moins deux des groupements R_1 , R_2 , R_3 représentant un groupement hydroxyle ou un groupement alkoxy, et

- R_4 représente

- un groupement renfermant au moins une fonction epoxy,
- un groupement aryle, éventuellement substitué,
- atome d'halogène ou un groupement portant au moins un atome d'halogène, notamment de fluor,
- un groupement renfermant au moins une fonction aldéhyde,
- un groupement portant au moins une fonction renfermant un atome de soufre ou de phosphore,
- un groupement acryloxy ou méthacryloxy,

ledit groupement portant les fonctions précitées étant un groupement carboné en C₁-C₁₈, de préférence C₁-C₈, pouvant contenir au moins un hétéroatome d'oxygène ou de soufre; et

5 ledit écran présentant une masse surfacique qui varie de 50 à 300 g/m², de préférence 70 à 200 g/m².

2. Ecran selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** les groupements R₁, R₂ et R₃ sont choisis parmi les groupements méthyle, éthyle, méthoxy et éthoxy.

3. Ecran selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** le groupement R₄ est :

10 - un groupement portant au moins une fonction epoxy en position terminale, notamment un groupement glycidoxylalkyle dans lequel le radical alkylène renferme 1 à 8 atomes de carbone, avantageusement le glycidoxypropyle,

- un groupement aryle, notamment phényle,

15 - un atome d'halogène ou une chaîne aliphatique renfermant 1 à 9 atomes de carbone portant au moins un atome d'halogène, notamment de fluor.

4. Ecran selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** le silane est choisi parmi le 3-glycidoxypropyl-méthyldimethoxysilane, le 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane, le phényltriéthoxysilane et le triéthoxyfluorosilane.

5. Ecran selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** le polymère est un polymère thermoplastique éventuellement à caractère élastomérique.

6. Ecran selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** la couche de revêtement comprend en outre un plastifiant choisi parmi les esters d'acide organique, les phosphates et les huiles issues de coupes pétrolières.

25 7. Ecran selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce qu'il** comprend en outre une couche supplémentaire se superposant à la couche de polymère choisie parmi les couches photocatalytiques, les couches antistatiques, les couches hydrophiles et les couches hydrophobes et/ou oléophobes.

30 8. Ecran selon la revendication 7, **caractérisé en ce que** la couche photocatalytique contient des particules de TiO₂ sous forme anatase, de préférence dans une matrice de silice mésoporeuse.

9. Ecran selon la revendication 7, **caractérisé en ce que** la couche antistatique est une couche d'ITO, une couche de SnO₂ dopée par un métal, notamment Sb, Nb, Ta ou W, et une couche de ZnO dopée ou non par Sn, Al, In, Y,

Zr ou B, les couches à base d'une matrice polymère UV-réticulable ou thermoréticulable contenant des nanoparticules d'ITO.

10. Ecran selon la revendication 7, **caractérisé en ce que** la couche hydrophile est à base de silice.

5 11. Ecran selon la revendication 7, **caractérisé en ce que** la couche hydrophobe et/ou oléophobe est constituée d'une matrice (sous forme d'une couche ou de billes) de silice greffée par des composés fluorés, des alkylsilanes, des arylsilanes ou des hexaalkyldisilazanes.

10 12. Ecran selon l'une des revendications 1 à 11, **caractérisé en ce que** la quantité de revêtement à base de polymère déposé sur le fil de verre représente 15 à 80 % du poids total du fil revêtu, de préférence 50 à 70 %, et avantageusement 55 à 65 %.

15 13. Ecran selon l'une des revendications 1 à 12, **caractérisé en ce que** la quantité de silane déposé sur le fil de verre représente 0,5 à 15 % du poids total du fil revêtu, de préférence 1 à 10 % et avantageusement 3 à 7 %.

14. Utilisation de l'écran selon l'une des revendications 1 à 13 en tant que moustiquaire, store ou pare-soleil.

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveauté) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

[x] Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

□ Le demandeur a maintenu les revendications.

[x] Le demandeur a modifié les revendications.

□ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

□ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

□ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

[x] Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

□ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

□ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

□ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

EP 0 170 981 A1 (PPG INDUSTRIES INC [US]) 12 février 1986 (1986-02-12)

US 2002/055313 A1 (VELPARI VEDAGIRI [US] ET AL) 9 mai 2002 (2002-05-09)

US 3 922 466 A (BELL REUBEN H ET AL) 25 novembre 1975 (1975-11-25)

US 2008/292739 A1 (KASHIKAR SANJAY P [BE] ET AL) 27 novembre 2008 (2008-11-27)

US 3 993 837 A (FOLEY KEVIN M ET AL) 23 novembre 1976 (1976-11-23)

US 5 646 207 A (SCHELL PHILIP L [NL]) 8 juillet 1997 (1997-07-08)

US 2004/224147 A1 (CHOU KUO CHUNG [TW]) 11 novembre 2004 (2004-11-11)

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN
TECHNOLOGIQUE GENERAL**

NEANT

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT