

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
16 mai 2002 (16.05.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/38627 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C08F 8/42,
C09D 5/16

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/03357

(22) Date de dépôt international :
29 octobre 2001 (29.10.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
00/14313 8 novembre 2000 (08.11.2000) FR

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU,
ZA, ZW.

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclaration en vertu de la règle 4.17 :

— *relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US
seulement*

Publiée :

— *avec rapport de recherche internationale*
— *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont
reçues*

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.*

(54) **Title:** (METH)ACRYLIC RESIN COMPOSITIONS IN ORGANIC SOLVENT MEDIUM, METHOD FOR PREPARING
SAME AND USE THEREOF AS BINDERS IN ANTIFOULING MARINE PAINTS

(54) **Titre :** COMPOSITIONS DE RESINES (METH)ACRYLIQUES EN MILIEU SOLVANT ORGANIQUE, LEUR PROCEDE
DE FABRICATION, ET LEUR UTILISATION COMME LIANTS DES PEINTURES MARINES ANTISALISSURES

(57) **Abstract:** The invention concerns a resin composition comprising at least a water soluble (meth)acrylic copolymer including
at least a unit derived from at least a (meth)acrylic (co)monomer; and at least a unit derived from at least one among an anhydride
monomer and a vicinal diacid monomer, the anhydride and/or vicinal diacid functionality having been modified by at least a titanate.
One mode for preparing said composition consists, in a first step, in copolymerising, in solvent medium, by free radical polymeri-
sation, at least a (meth)acrylic (co)monomer; and at least an anhydride and/or vicinal diacid monomer; and in a second step, in
chemically modifying the anhydride and/or vicinal diacid functionality of the copolymer resulting from the first step with at least a
titanate, said titanate(s) being added in the copolymerisation reaction medium of the first step.

(57) **Abrégé :** Cette composition de résine comprend au moins un copolymère (méth)acrylique hydrosoluble comportant au moins un
motif provenant d'au moins un (co)monomère (méth)acrylique; et au moins un motif provenant d'au moins l'un parmi un monomère
anhydride et un monomère diacide vicinal, la fonctionnalité anhydride et/ou diacide vicinal ayant été modifiée par au moins un
titanate. Un mode de préparation de cette composition consiste, dans une première étape, à copolymériser, en milieu solvant, par
voie radicalaire, au moins un (co)monomère (méth)acrylique; et au moins un monomère anhydride et/ou diacide vicinal; et dans une
seconde étape, à conduire la modification chimique de la fonctionnalité anhydride et/ou diacide vicinal du copolymère obtenu à la
première étape par au moins un titanate, ledit ou lesdits titanates étant ajoutés dans le milieu réactionnel de copolymérisation de la
première étape.



WO 02/38627 A1

COMPOSITIONS DE RÉSINES (MÉTH)ACRYLIQUES EN MILIEU SOLVANT ORGANIQUE, LEUR PROCÉDÉ DE FABRICATION, ET LEUR UTILISATION COMME LIANTS DES PEINTURES MARINES ANTISALISSURES.

La présente invention concerne de nouvelles
5 compositions de résines (méth)acryliques en milieu solvant organique, un procédé de préparation de ces compositions, ainsi que l'application de ces compositions comme liants dans des compositions de peintures marines antisalissures, possédant un caractère autopolissant et ne présentant pas
10 d'impact écotoxicologique négatif vis-à-vis de l'environnement marin.

A partir des années 60, les peintures antisalissures autopolissantes à base de dérivés organostanniques ont été développées et largement utilisées
15 à travers le monde.

L'utilisation de ces liants présente de nombreux avantages : augmentation de la durée d'action, diminution à performances égales de la quantité de produit actif à incorporer, absence de phénomènes de corrosion
20 intermétallique. Contrairement aux peintures conventionnelles, l'utilisation de peintures autopolissantes permet d'obtenir une libération d'espèces actives constante dans le temps. De plus, l'érosion progressive du polymère permet d'obtenir une amélioration de l'état de surface et
25 une diminution de la rugosité entre deux carénages. Cependant, il a été montré, après de nombreuses études, que de fortes concentrations en étain provoqueraient des anomalies dans la calcification des huîtres et une diminution du captage du naissain. A la suite de ces
30 études, l'emploi de dérivés stanniques a fait l'objet d'interdiction en France pour les embarcations de longueur inférieure à 25 mètres et de restrictions similaires dans les autres pays.

La recherche d'une nouvelle résine apportant au
35 film de peinture antisalissure les mêmes propriétés d'autopolissage a constitué depuis cette date un axe de recherche important. Ainsi, la préparation de polymères

comportant des motifs triorganosilyle a été développée par différentes compagnies pour obtenir des polymères présentant de bonnes propriétés autopolissantes, mais toutefois au prix élevé.

5 Pour tenter d'apporter une solution à ce problème, il a été envisagé de remplacer le silicium par le titane dont on connaît par ailleurs la stabilité et la non-toxicité sous forme oxyde. L'utilisation de monomères acryliques portant des groupes titanates a été décrite pour la
10 préparation de particules polymères réticulées utilisables comme charges dans les compositions de peintures marines antisalissures : JP 57 565/87, EP 286 243, JP 57 564/87, JP 86-217 781, EP 260 958, JP 86-200 344, EP 259 096. Ces particules posséderaient la propriété de se désagréger en
15 milieu légèrement basique, en particulier dans l'eau de mer, et conduisent à des revêtements autopolissables.

Cependant, ces brevets ne décrivent pas la préparation de résines organosolubles utiles comme liants dans des compositions de peintures marines antisalissures.

20 De tels liants ont été présentés dans la demande de brevet européen EP-A-0 825 203, laquelle décrit une composition organosoluble de résine méthacrylique comprenant un polymère comportant des motifs dérivés de l'acide méthacrylique estérifiés par des groupes $-Ti(OR)_3$, en
25 mélange avec du $Ti(OR)_4$ libre, lequel représente l'excès du $Ti(OR)_4$ ayant été introduit pour la préparation dudit polymère en quantité suffisante pour que la composition résultante soit organosoluble et non sous forme de gel, R
représentant l'un parmi éthyle, isopropyle, n-butyle,
30 t-butyle, 2-éthylhexyle et t-amyle. Cette composition peut être préparée par modification par $Ti(OR)_4$ d'un polymère fonctionnalisé avec l'acide méthacrylique.

La présence d'un excès de $Ti(OR)_4$ rend cependant ces compositions peu économiques.

35 Pour résoudre ce problème, il a été proposé, conformément à la demande de brevet français FR-A-2 787 800, un procédé suivant lequel on conduit l'estérification en présence d'au moins un acide monocarboxylique $R'COOH$, R'

représentant un radical alkyle en C₁-C₁₈, linéaire, ramifié ou cyclique ; aryle ; alkaryle ; ou aralkyle, en arrêtant l'estérification avant la formation d'un gel, lorsque l'on a additionné les fonctions -COOH de la résine et de R'COOH
5 avec un rapport molaire Ti(OR)₄/fonctions -COOH de la résine compris entre 1 et 3, et un rapport molaire R'COOH/Ti(OR)₄ compris entre 1 et 6.

Cependant, il est apparu que ces liants et leur procédé de préparation pouvaient être encore améliorés,
10 comme indiqué ci-après.

La présente invention consiste à préparer des polymères hydrolysables, l'hydrolysabilité étant apportée par l'introduction dans la chaîne polymérique de fonctions anhydride (ou diacide vicinal) modifiées par titanate.

15 Les polymères hydrolysables de l'invention sont préparés en deux étapes :

- la synthèse de copolymères fonctionnalisés par des anhydrides (ou des diacides vicinaux) obtenus par polymérisation radicalaire en milieu solvant ; et
- 20 - la modification chimique de la fonction anhydride (ou diacide vicinal) de ces copolymères par des titanates. Le titanate est ajouté dans le milieu réactionnel constitué du polymère fonctionnalisé anhydride ou diacide vicinal et du solvant organique.

25 Le produit obtenu est une résine de polymère fonctionnalisé titanate en milieu solvant organique, ladite résine pouvant ensuite être formulée en peinture pour l'application marine, le polymère jouant le rôle de liant de la peinture.

30 L'utilisation d'un polymère fonctionnalisé avec l'anhydride maléique (ou autre anhydride polymérisable) (ou diacide vicinal) au lieu de l'acide méthacrylique (ou acrylique) qui est ensuite modifié par un titanate présente les avantages suivants :

- 35 - le polymère fonctionnalisé avec l'anhydride maléique (ou le diacide vicinal) est soluble dans les solvants aromatiques classiquement utilisés pour les peintures antisalissures. Il n'est pas nécessaire d'utiliser de

cosolvant tels des solvants étherés ou le méthoxy-2 propanol décrit dans les deux demandes de brevets précitées ;

- 5 - l'utilisation d'un excès de titanate lors de la modification du polymère n'est plus nécessaire avec le polymère fonctionnalisé anhydride ;
- la modification du copolymère fonctionnalisé anhydride (ou diacide vicinal) par des tétraalcoxytitanes apporte les avantages suivants par rapport à la même
10 modification menée sur un copolymère fonctionnalisé par des acides carboxyliques (comme l'acide acrylique ou l'acide méthacrylique) :
 - vitesse d'introduction du tétraalcoxytitane
15 rapide (de quelques minutes à 2-3 heures) alors que la modification selon la demande de brevet français FR-A-2 787 800 nécessite un procédé spécial pour éviter les problèmes de gels avec une introduction lente (sur plusieurs heures
20 pouvant aller jusqu'à 24 heures) du mélange polymère fonctionnalisé et d'un acide carboxylique ($C_nH_{2n+1}COOH$ ou autre acide organique) sur un pied de cuve contenant le tétraalcoxytitane ;
 - la quantité de tétraalcoxytitane est plus faible
25 que selon la demande de brevet précédente FR-A-2 787 800 dans laquelle un fort excès d'alcoxytitane doit être utilisé pour éviter les problèmes de gel. Dans la présente invention, la quantité de tétraalcoxytitane est de l'ordre de
30 la stoechiométrie en équivalents fonctions anhydride, pouvant même être inférieure, ce qui est impossible selon la demande de brevet FR-A-2 787 800.

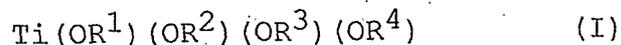
35 La présente invention a donc d'abord pour objet une composition de résine (méth)acrylique en milieu solvant organique, caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins un copolymère (méth)acrylique hydrosoluble comportant :

- au moins un motif provenant d'au moins un (co)monomère (méth)acrylique ; et
 - au moins un motif provenant d'au moins l'un parmi un monomère anhydride et un monomère diacide vicinal,
- 5 la fonctionnalité anhydride et/ou diacide vicinal ayant été modifiée par au moins un titanate.

Le ou les comonomères (méth)acryliques sont choisis notamment parmi les (méth)acrylates d'hydrocarbyle, étant par exemple le méthacrylate de méthyle, le
 10 méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate de tertio-butyle, le méthacrylate d'éthyl-2-hexyle, l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de butyle et l'acrylate de 2-éthyl-hexyle.

Le ou les monomères anhydrides sont choisis
 15 notamment parmi l'anhydride maléique, l'anhydride itaconique, l'anhydride citraconique et l'anhydride diméthylmaléique, et le ou les monomères acides vicinaux sont choisis notamment parmi l'acide maléique, l'acide itaconique, l'acide fumarique, l'acide citraconique et
 20 l'acide diméthylmaléique. On peut citer, comme exemples préférés de l'invention, les compositions de résines ayant une fonctionnalité anhydride et/ou diacide vicinal issue de l'anhydride maléique ou d'un mélange d'anhydride maléique et d'acide maléique.

25 Le ou les titanates ont été choisis notamment parmi les tétraalcoxytitanes de formule (I) :



dans laquelle R^1 , R^2 , R^3 et R^4 , identiques ou différents, représentent chacun un radical hydrocarboné, linéaire ou
 30 ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, pouvant être fonctionnalisé par éther, acide, amine ou CH_2CF_3 .

En particulier, les radicaux R^1 à R^4 peuvent être choisis parmi les radicaux alkyle linéaires ou ramifiés $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, avec $1 \leq n \leq 22$, en particulier $2 \leq n \leq 12$, les
 35 radicaux cycloalkyle et les radicaux aromatiques. Des exemples particuliers de titanates sont :

- $Ti(OBu)_4$ (Bu = n-butyle) ;
 - $Ti(OEt_2Hex)_4$ (Et₂Hex = 2-éthylhexyle) ;
 - $Ti(OEt)_3(OC_{12}H_{25})$ (Et = éthyle) ;
- et leurs mélanges.

5 Dans les compositions de résine selon la présente invention, les rapports molaires titanate/anhydride et/ou diacide vicinal sont généralement de 0,2-3/1, étant notamment de 0,3-1,5/1.

10 La composition selon l'invention peut comprendre en outre au moins un motif provenant d'au moins un (méth)acrylate contenant une fonction éther et/ou d'au moins un comonomère vinylaromatique, ces motifs permettant d'adapter l'hydrophilie/hydrophobie du copolymère.

15 Le ou les (méth)acrylates contenant une fonction éther peuvent être choisis parmi :

- le (méth)acrylate d'éthoxyéthyle ;
 - le butyldiglycol(méth)acrylate ;
 - le (méth)acrylate de méthoxyéthyle ; et
 - le (méth)acrylate de polyéthylène glycol oxy méthyle ;
- 20 et le ou les monomères vinylaromatiques peuvent être choisis parmi le styrène et le méthyl styrène.

Des compositions particulières de l'invention sont par exemple celles obtenues à partir de :

- 35 à 95 parties en moles du ou des (méth)acrylates d'hydrocarbyle ;
- 5 à 60 parties en moles du ou des monomères anhydrides et/ou acides vicinaux ;
- 0 à 60 parties en moles du ou des (méth)acrylates contenant une fonction éther ; et
- 30 • 0 à 60 parties en moles du ou des monomères vinylaromatiques,

pour un total de 100 parties en moles.

35 Le ou les monomères anhydrides et/ou acides vicinaux représentent avantageusement 20 à 40 parties en moles pour 100 parties en moles de la composition monomérique totale.

Le milieu solvant est un milieu classiquement utilisé dans la préparation de vernis ou peinture permettant

la solubilisation du polymère qui y est synthétisé ; il est
avantageusement choisi parmi les solvants aromatiques, les
cétones, les esters et leurs mélanges, des exemples étant le
xylène, le toluène, les hydrocarbures aromatiques, les
5 coupes d'hydrocarbures aromatiques et leurs mélanges ; la
méthyl éthyl cétone, la méthyl isobutyl cétone et la
cyclohexanone ; l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle ; et
leurs mélanges.

La présente invention porte également sur un
10 procédé de préparation d'une composition de résine
(méth)acrylique telle que définie ci-dessus, caractérisé par
le fait qu'on introduit le ou les titanates sous agitation
soit en batch soit graduellement pendant un laps de temps
allant de 5 minutes à 3 heures, sur une solution organique
15 dudit copolymère, mise à une température de 5 à 120°C, puis
en maintenant le milieu réactionnel pendant un laps de temps
allant d'1 minute à 6 heures.

Généralement on introduit le ou les titanates sous
agitation, soit en batch, soit graduellement pendant un laps
20 de temps allant de 5 minutes à 3 heures - de préférence de
15 minutes à 1 heure - sur une solution organique dudit
copolymère, mise à une température de 5 à 120°C - de
préférence de 10 à 100°C - puis en maintenant le milieu
réactionnel pendant un laps de temps allant d'1 minute à
25 6 heures - de préférence de 15 minutes à 2 heures.

On introduit le ou les titanates dans un rapport
molaire titanate/anhydride ou diacide de 0,2-3/1, notamment
de 0,3-1,5/1.

On peut également à cette étape introduire au
30 moins un coadditif choisi parmi les alcools hydrocarbonés et
les acides organiques hydrocarbonés dans un rapport molaire
coadditif/titanate pouvant aller jusqu'à 5.

Comme exemples d'alcools hydrocarbonés, on peut
citer les alcools aliphatiques linéaires ou ramifiés, les
35 alcools cycliques et les alcools aromatiques, de préférence
les alcools $C_nH_{2n+1}OH$, avec $1 \leq n \leq 12$. Comme exemples
d'acides organiques hydrocarbonés, on peut citer les acides
aliphatiques linéaires ou ramifiés, les acides cycliques et

les acides aromatiques, de préférence les acides $C_nH_{2n+1}COOH$, avec $1 \leq n \leq 12$.

La solution organique du copolymère est avantagement constituée par le milieu réactionnel de copolymérisation en milieu solvant, par voie radicalaire, du ou des (co)monomère(s) (méth)acrylique(s) et du ou des monomères anhydride et/ou diacide vicinal.

Ainsi, dans ce mode de réalisation,

- dans une première étape, on copolymérise, en milieu solvant, par voie radicalaire :
 - au moins un (co)monomère (méth)acrylique ; et
 - au moins un monomère anhydride et/ou diacide vicinal ; et
- dans une seconde étape, on conduit la modification chimique de la fonctionnalité anhydride et/ou diacide vicinal du copolymère obtenu à la première étape par au moins un titanate, ledit ou lesdits titanates étant ajoutés dans le milieu réactionnel de copolymérisation de la première étape.

Le milieu réactionnel de la première étape comprend notamment, pour 100 parties en poids,

- 30 à 80 parties en poids, en particulier 40 à 65 parties en poids, de composition monomérique totale ;
- 70 à 20 parties en poids, en particulier 60 à 35 parties en poids, de milieu solvant.

A la première étape, on introduit généralement au moins un amorceur choisi parmi les amorceurs azoïques ou peroxydiques ou hydroperoxydiques, à raison notamment de 0,2 à 5 % en moles, en particulier de 0,5 à 3% en moles, par rapport à la composition monomérique totale.

On peut également introduire à cette étape au moins un mercaptan dans une quantité pouvant aller jusqu'à 2 % en moles par rapport à la composition monomérique totale. Les mercaptans sont classiquement utilisés comme agents de limitation de la longueur des chaînes ; les alkyls thiols sont préférés.

Conformément à un mode de réalisation particulier de cette première étape, le mélange de monomères en solution dans une partie du solvant est introduit à la température de réaction (40°C - 140°C, de préférence entre 50°C - 100°C) sur une durée variant de 1 à 10 heures, de préférence de 2 à 8 heures, dans un réacteur contenant en pied de cuve une partie du solvant ; l'amorceur est également introduit dilué dans une partie du solvant dans le réacteur sur la même durée et en même temps que les monomères.

Comme déjà indiqué ci-dessus, ces amorceurs sont ceux utilisés de façon classique en polymérisation radicalaire en milieu organique à 50-85°C pour 10 heures de demi-vie ; l'azobisisobutyronitrile est particulièrement préféré, mais on peut également utiliser des amorceurs peroxydiques, comme le peroxyde de lauryle ou le tert.-butyl peroxy 2-éthylhexanoate.

D'autres procédés de synthèse du copolymère par polymérisation radicalaire, bien connus de l'homme du métier, peuvent également être utilisés ; par exemple on peut mentionner le procédé suivant lequel tous les monomères, l'amorceur et le solvant sont introduits dans le réacteur à température ambiante et l'on augmente graduellement la température jusqu'à la température de polymérisation.

Les résines de polymères modifiées titane synthétisées ont un extrait sec généralement compris entre 30 et 70 %, de préférence entre 35 et 60 %. Leur viscosité est généralement comprise entre 100 et 50 000 mPa.s, de préférence entre 200 et 5000 mPa.s pour pouvoir être facilement formulées en peinture.

La présente invention porte également sur une composition de peinture marine antisalissure, caractérisée par le fait qu'elle comprend, comme liant, la composition de résine telle que définie ci-dessus ou préparée par le procédé tel que défini ci-dessus.

Le liant est généralement présent dans la composition de peinture à raison de 10 à 60 % en poids.

Par ailleurs, la composition de peinture peut également comprendre les autres ingrédients usuels tels que :

- 5 - les adjuvants, comme la lécithine de soja, l'huile de ricin hydrogénée modifiée, les stabilisants de viscosité (tels que le Viocostab[®] CNF 896 fabriqué par la Société ELF AQUITAINE);
- 10 - les pigments et charges, comme l'oxyde de zinc non aciculaire, l'oxyde cuivreux et l'oxyde de titane rutile ; et
- les solvants et diluants, tels que le solvant naphta, le toluène et le xylène.

Les Exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée. Le mélange
15 de solvants utilisé dans ces exemples était un mélange xylène/Solvesso 150 (rapport 75/25 en poids) ("Solvesso[®] 150" est une marque de fabrique de la Société "SHELL" sous laquelle sont commercialisées des coupes d'hydrocarbures aromatiques.

20 Les viscosités des résines indiquées dans les tableaux des exemples sont mesurées au Brookfield à 23°C. La première valeur indique la viscosité de la résine en fin d'opération de synthèse, et la deuxième valeur, la viscosité Brookfield après stabilisation de l'évolution de la
25 viscosité après quelques jours.

Les abréviations utilisées dans ces exemples sont :

- MAM : méthacrylate de méthyle
- ABu : acrylate de butyle
- 30 MABu : méthacrylate de butyle
- MAN : anhydride maléique
- AIBN : azobisisobutyronitrile

EXEMPLE 1 : PRÉPARATION D'UN COPOLYMÈRE MAM/ABu/MAN

35 Dans un réacteur de 3 litres, muni d'un réfrigérant, d'un système d'agitation et d'une sonde de

température, et maintenu sous atmosphère d'azote, on introduit 400 g du mélange de solvants que l'on porte à 80°C.

Le mélange réactionnel constitué de :

- 5 - 490 g de MAM ;
- 160 g de MAN ;
- 209 g d'ABu ;
- 11 g d'AIBN ;
- 6,5 g de dodécane-thiol ; et
- 10 - 300 g du mélange de solvants,

est introduit dans le réacteur sous agitation à 80°C sur une durée de 6 heures.

Une fois terminée l'introduction du mélange réactionnel dans le réacteur, on procède à une étape de
15 cuisson en introduisant 2,7 g d'AIBN dissous dans 160 g de xylène, en 5 minutes à 80°C. Le contenu du réacteur est alors maintenu 2 heures sous agitation à 80°C.

La solution polymérique obtenue est refroidie pour être caractérisée et stockée.

20 Ses caractéristiques sont rapportées dans le Tableau 1 suivant.

EXEMPLES 2 à 4 :

On procède de manière équivalente à l'Exemple 1, en adaptant les quantités des monomères, de l'amorceur et de
25 l'agent de transfert de chaîne (mercaptan) comme indiqué dans le Tableau 1.

Les caractéristiques des polymères obtenus sont également rapportées dans le Tableau 1.

Tableau 1

Ex.	Monomères et parties en moles des monomères pour un total de 100 parties en moles	Rapport molaire de l'amorceur aux monomères (%)	Rapport molaire de l'agent de transfert de chaîne aux monomères (%)	Extrait sec (% en poids)	Viscosité à 23°C (mPa.s)
1	MAM 60 ABu 20 MAN 20	1,04	0,39	50,72	10 000
2	MAM 35 MABu 35 MAN 30	0,95	0,43	41,72	1300
3	MAM 65 ABu 15 MAN 20	0,94	0,76	49,91	14 600
4	MAM 45 MABu 30 MAN 25	0,98	0,41	48,1	150 000
5	MAM 45 ABU 20 MAN 30 Styrène 5	1,02	0	48,8	4 500
6	MAM 45 MABU* 20 MAN 30 Styrène 5	0,99	0	53,6	104 500

10 EXEMPLE 7 : FONCTIONNALISATION DU COPOLYMÈRE PAR UN TITANATE

Dans un réacteur muni d'un système d'agitation et d'un réfrigérant, on introduit :

- 102 g de la solution polymérique obtenue à l'Exemple 2 ; et
- 15 - 40 g du mélange de solvants.

On ajoute alors dans le réacteur, à l'aide d'une ampoule à brome, 60 g de $Ti(OEt_2Hex)_4$ sur une heure, à 25°C.

Le contenu du réacteur est maintenu 4 heures sous agitation à 25°C pour conduire à la résine polymérique fonctionnalisée titanate.

Les caractéristiques de la résine polymérique fonctionnalisée titanate sont rapportées dans le Tableau 2.

EXEMPLES 8 à 11:

On procède comme à l'Exemple 7 en utilisant la solution polymérique obtenue à l'Exemple 1 et en adaptant la nature du titanate, son rapport molaire au MAN et la température de modification comme indiqué dans le Tableau 2.

Les caractéristiques des résines polymériques fonctionnalisées titanate obtenues sont rapportées dans le Tableau 2.

Tableau 2

Ex.	Solution polymérique de départ	Titanate et rapport molaire Titanate/MAN	Température de modification (°C)	Extrait sec (% en poids)	Viscosité à 23°C (mPa.s)	Aspect du film après séchage
7	Ex. 2	Ti(OEt2Hex)4 1	25	43,61	120 ⇒ 480	bon
8	Ex. 1	Ti(OBu)4 3	50	37	500 ⇒ 38 000	bon
9	Ex. 1	Ti(OEt2Hex)4 1	50	43,91	800 ⇒ 49 000	bon
10	Ex. 1	Ti(OEt2Hex)4 1,2	50	48,87	290 ⇒ 945	bon
11	Ex. 1	Ti(OEt2Hex)4 1,1	50	46,96	325 ⇒ 1600	bon

EXEMPLE 12 :

Dans un réacteur muni d'un système d'agitation et d'un réfrigérant, on introduit :

- 5 - 152 g de la solution polymérique obtenue à l'Exemple 1 ; et
- 70 g du mélange de solvants.

Le contenu du réacteur est porté à 50°C.

10 On introduit dans la solution du prépolymère, 90 g de $\text{Ti}(\text{OEt}_2\text{Hex})_4$ à l'aide d'une ampoule à brome sur 1h 30, à 50°C.

Le contenu du réacteur est maintenu 2 heures sous agitation. On introduit alors 20 g d'éthyl-2hexanol.

15 Le milieu réactionnel est ainsi maintenu pendant 2 heures à 50°C pour conduire à la résine polymérique fonctionnalisée titanate.

Les caractéristiques de la résine polymérique fonctionnalisée titanate sont rapportées dans le Tableau 3.

EXEMPLES 13 et 14 :

20 On procède comme à l'Exemple 12 en utilisant la solution polymérique obtenue à l'Exemple 3 et en adaptant le rapport molaire $\text{Ti}(\text{OEt}_2\text{Hex})_4/\text{MAN}$, la nature de l'additif et le rapport molaire additif/MAN comme indiqué dans le Tableau 3.

25 Les caractéristiques des résines polymériques fonctionnalisées titanate obtenues sont rapportées dans le Tableau 3.

Tableau 3

Ex.	Solution polymérique de départ	Rapport molaire Titanate/MAN	Additif et rapport molaire Additif/MAN	Extrait sec (% en poids)	Viscosité à 23°C (mPa.s)	Aspect du film après séchage
12	Ex. 1	1	2-éthylhexanol 1	46,15	450 ⇒ 690	bon
13	Ex. 3	1,1	isopropanol 2	44,22	180 ⇒ 700	bon
5 14	Ex.3	1,1	2-éthylhexanol 3	38,2	180 ⇒ 250	bon

EXEMPLE 15 :

Dans un réacteur muni d'un système d'agitation et d'un réfrigérant, on introduit 169 g de la solution polymérique obtenue à l'Exemple 2. Le contenu du réacteur est porté à 50°C. On introduit dans la solution du polymère de l'Exemple 2, 111 g de $Ti(OEt_2Hex)_4$ à l'aide d'une ampoule à brome sur une heure à 50°C.

Le contenu du réacteur est maintenu 2 heures sous agitation.

On introduit alors 24,2 g d'acide décanoïque dissous dans 24,3 g du mélange de solvants.

Le milieu réactionnel est ainsi maintenu sous agitation pendant 2 heures à 50°C pour conduire à la résine polymérique fonctionnalisée titanate.

Les caractéristiques de la résine polymérique fonctionnalisée titanate sont rapportées dans le Tableau 4.

EXEMPLES 16 à 21 :

On procède comme à l'Exemple 15 en utilisant l'une des solutions polymériques obtenues à l'Exemple 2 ou 3 ou 4 (comme indiqué dans le Tableau 4) et en adaptant la nature du titanate, le rapport molaire titanate/MAN, la nature de l'additif et le rapport molaire additif/MAN comme indiqué dans le Tableau 4.

Les caractéristiques des résines polymériques fonctionnalisées titanate obtenues sont rapportées dans le Tableau 4.

Tableau 4

Ex.	Solution polymérique de départ	Titanate et rapport molaire Titanate/MAN	Additif et rapport molaire Additif/MAN	Extrait sec (% en poids)	Visco-sité à 23°C (mPa.s)	Aspect du film après séchage
15	Ex. 3	Ti(OnBu) ₄ 1,1	Acide décanoïque 1	40,94	200 ⇒ 300 ⇒ gel	bon
16	Ex. 3	Ti(OEt2Hex) ₄ 1	Acide décanoïque 1	36,86	140	bon
17	Ex.2	Ti(OEt2Hex) ₄ 1	Acide décanoïque 1	41,1	200	bon
18	Ex. 2	Ti(OEt2Hex) ₄ 1	Acide décanoïque 0,76	36,67	370	bon
19	Ex. 4	Ti(OEt2Hex) ₄ 1	Acide propionique 1	40,66	250	bon
20	Ex.4	Ti(OEt2Hex) ₄ 1	Acide hexanoïque 1	39,76	300	bon
21	Ex.2	Ti(OiPr) ₄ 1	Acide décanoïque 1	47,31	600	bon

EXEMPLE 22 :

Dans un réacteur muni d'un système d'agitation et d'un réfrigérant, on introduit :

- 130,3 g de la solution polymérique obtenue à l'Exemple 4 ; et
- 50 g du mélange de solvants.

Le contenu du réacteur est porté à 80°C.

On introduit dans la solution de prépolymère un mélange :

- 81 g de $Ti(OEt_2Hex)_4$; et
- 13 g de $Ti(OiPr)_4$

à l'aide d'une ampoule à brome sur 1 heure à 80°C.

Le contenu du réacteur est maintenu 2 heures sous agitation. On introduit alors 30 g d'acide décanoïque dissous dans 15 g du mélange de solvants.

Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation pendant 1 heure à 80°C pour conduire à la résine polymérique fonctionnalisée titane.

Les caractéristiques de la résine polymérique fonctionnalisée titanate sont rapportées dans le Tableau 5.

EXEMPLE 23 et 24

On procède comme à l'Exemple 22 en utilisant la solution polymérique obtenue aux Exemples respectivement 5 et 6 et en adaptant la nature du titanate, le rapport molaire titanate/MAN, la nature de l'additif et le rapport molaire additif/MAN comme indiqué dans le Tableau 5.

Les caractéristiques de la résine polymérique fonctionnalisée titanate obtenues sont rapportées dans le Tableau 5.

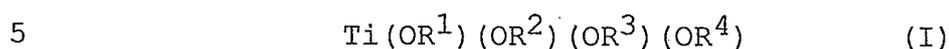
Tableau 5

Ex.	Solution polymérique de départ	Rapport molaire titanate/MAN	Additif et rapport molaire additif/MAN	Température de modification (°C)	Extrait sec (% en poids)	Viscosité à 23°C (mPa.s)	Aspect du film après séchage
22	Ex. 4	Ti(OEt2Hex) ₄ 0,8 Ti(OiPr) ₄ 0,2	Acide décanoïque 1	80	43,77	480	bon
23	Ex. 5	Ti(OEt2Hex) ₄ 1	Acide 2-Ethylhexanoïque 1	80	53,1	445	bon
24		Ti(OEt2Hex) ₄ 1	Acide 2-Ethylhexanoïque 1	80	48,6	270	bon

REVENDICATIONS

- 1 - Composition de résine (méth)acrylique en milieu solvant organique, caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins un copolymère (méth)acrylique hydrosoluble
5 comportant :
- au moins un motif provenant d'au moins un (co)monomère (méth)acrylique ; et
 - au moins un motif provenant d'au moins l'un parmi un monomère anhydride et un monomère diacide vicinal,
10 la fonctionnalité anhydride et/ou diacide vicinal ayant été modifiée par au moins un titanate.
- 2 - Composition de résine selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le ou les comonomères (méth)acryliques sont choisis parmi les
15 (méth)acrylates d'hydrocarbyle.
- 3 - Composition de résine selon la revendication 2, caractérisée par le fait que les (méth)acrylates d'hydrocarbyle sont choisis parmi le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le
20 méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate de tertio-butyle, le méthacrylate d'éthyl-2 hexyle, l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de butyle et l'acrylate de 2-éthyl-hexyle.
- 4 - Composition de résine selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que le ou les monomères anhydrides sont choisis parmi l'anhydride maléique, l'anhydride itaconique, l'anhydride citraconique et l'anhydride diméthylmaléique, et le ou les monomères acides vicinaux sont choisis parmi l'acide maléique, l'acide
30 itaconique, l'acide fumarique, l'acide citraconique et l'acide diméthylmaléique.
- 5 - Composition de résine selon la revendication 4, caractérisée par une fonctionnalité anhydride et/ou diacide vicinal issue de l'anhydride maléique ou d'un mélange d'anhydride maléique et d'acide
35 maléique.

6 - Composition de résine selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que le ou les titanates ont été choisis parmi les tétraalcoxytitanes de formule (I) :



dans laquelle R^1 , R^2 , R^3 et R^4 , identiques ou différents, représentent chacun un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, pouvant être fonctionnalisé par éther, acide, amine ou CH_2CF_3 .

10 7 - Composition de résine selon la revendication 6, caractérisée par le fait que R^1 à R^4 sont choisis parmi les radicaux alkyle linéaires ou ramifiés - $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, avec $1 \leq n \leq 22$, en particulier $2 \leq n \leq 12$, les radicaux cycloalkyle et les radicaux aromatiques.

15 8 - Composition de résine selon la revendication 7, caractérisée par le fait que les titanates ont été choisis parmi :

- Ti(OBu)_4 (Bu = n-butyle) ;
 - Ti(OEt2Hex)_4 (Et2Hex = 2-éthylhexyle) ;
 - 20 • $\text{Ti(OEt)}_3(\text{OC}_{12}\text{H}_{25})$ (Et = éthyle) ;
- et leurs mélanges.

25 9 - Composition de résine selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée par un rapport molaire titanate/anhydride et/ou diacide vicinal de 0,2-3/1, notamment de 0,3-1,5/1.

30 10 - Composition de résine selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un motif provenant d'au moins un (méth)acrylate contenant une fonction éther et/ou d'au moins un comonomère vinylaromatique.

11 - Composition de résine selon la revendication 10, caractérisée par le fait que le ou les (méth)acrylates contenant une fonction éther sont choisis parmi :

- 35 • le (méth)acrylate d'éthoxyéthyle

• le butyldiglycol (méth)acrylate ;
• le (méth)acrylate de méthoxyéthyle ; et
• le (méth)acrylate de polyéthylène glycol oxy méthyle ;
et le ou les monomères vinylaromatiques sont choisis parmi
5 le styrène et le méthyl styrène.

12 - Composition de résine selon l'une des revendications 2 à 11, caractérisé par le fait qu'elle a été obtenue à partir de :

- 10 • 35 à 95 parties en moles du ou des (méth)acrylates d'hydrocarbyle ;
 - 5 à 60 parties en moles du ou des monomères anhydrides et/ou acides vicinaux ;
 - 0 à 60 parties en moles du ou des (méth)acrylates contenant une fonction éther ; et
 - 15 • 0 à 60 parties en moles du ou des monomères vinylaromatiques,
- pour un total de 100 parties en moles.

13 - Composition de résine selon la revendication 12, caractérisé par le fait que le ou les
20 monomères anhydrides et/ou acides vicinaux représentent 20 à 40 parties en moles pour 100 parties en moles de la composition monomérique totale.

14 - Composition de résine selon la revendication 13, caractérisé par le fait que le milieu
25 solvant est choisi parmi les solvants aromatiques, les cétones, les esters et leurs mélanges.

15 - Composition de résine selon la revendication 15, caractérisée par le fait que le milieu solvant est choisi parmi le xylène, le toluène, les
30 hydrocarbures aromatiques, les coupes d'hydrocarbures aromatiques et leurs mélanges ; la méthyl éthyl cétone, la méthyl isobutyl cétone et la cyclohexanone ; l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle ; et leurs mélanges.

16 - Procédé de préparation d'une composition de
35 résine (méth)acrylique telle que définie à l'une des revendications 1 à 15, caractérisé par le fait que l'on conduit la modification chimique par au moins un titanate de la fonctionnalité anhydride et/ou diacide vicinal d'un

copolymère obtenu à partir d'au moins un (co)monomère (méth)acrylique et d'au moins un monomère anhydride et/ou diacide vicinal.

17 - Procédé selon la revendication 16, 5 caractérisé par le fait qu'on introduit le ou les titanates sous agitation soit en batch soit graduellement pendant un laps de temps allant de 5 minutes à 3 heures, sur une solution organique dudit copolymère, mise à une température de 5 à 120°C, puis en maintenant le milieu réactionnel 10 pendant un laps de temps allant d'1 minute à 6 heures.

18 - Procédé selon l'une des revendications 16 et 17, caractérisé par le fait qu'on introduit le ou les titanates dans un rapport molaire titanate/anhydride ou diacide de 0,2-3/1, notamment de 0,3-1,5/1.

19 - Procédé selon l'une des revendications 16 à 18, caractérisé par le fait qu'on introduit au moins un coadditif choisi parmi les alcools hydrocarbonés et les acides organiques hydrocarbonés dans un rapport molaire coadditif/titanate pouvant aller jusqu'à 5.

20 - Procédé selon l'une des revendications 17 à 19, caractérisé par le fait que la solution organique du copolymère est constituée par le milieu réactionnel de copolymérisation en milieu solvant, par voie radicalaire, du ou des (co)monomères (méth)acrylique(s) et du ou des 25 monomères anhydride et/ou diacide vicinal.

21 - Procédé selon la revendication 20, caractérisé par le fait que le milieu réactionnel de la copolymérisation comprend, pour 100 parties en poids, - 30 à 80 parties en poids de composition monomérique 30 totale ; - 70 à 20 parties en poids de milieu solvant.

22 - Procédé selon l'une des revendications 20 et 21, caractérisé par le fait qu'à l'étape préalable de polymérisation, on introduit au moins un amorceur choisi 35 parmi les amorceurs azoïques ou peroxydiques ou hydroperoxydiques à raison de 0,2 à 5 % en moles par rapport à la composition monomérique totale.

23 - Procédé selon l'une des revendications 20 à 22, caractérisé par le fait qu'à l'étape préalable de polymérisation, on introduit au moins un mercaptan dans une quantité pouvant aller jusqu'à 2 % en moles par rapport à la composition monomérique totale.

24 - Composition de peinture marine antisalissure, caractérisée par le fait qu'elle comprend, comme liant, la composition de résine telle que définie à l'une des revendications 1 à 15 ou préparée par le procédé tel que défini à l'une des revendications 16 à 23.

25 - Composition de peinture selon la revendication 24, caractérisée par le fait que le liant est présent dans la composition de peinture à raison de 10 à 60 % en poids.

26 - Composition de peinture selon l'une des revendications 24 et 25, caractérisée par le fait qu'elle comprend les autres ingrédients usuels tels que :

- les adjuvants, comme la lécithine de soja, l'huile de ricin hydrogénée modifiée, les stabilisants de viscosité ;
- les pigments et charges, comme l'oxyde de zinc non aciculaire, l'oxyde cuivreux et l'oxyde de titane rutilé ; et
- les solvants et diluants, tels que le solvant naphtha, le toluène et le xylène.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 01/03357

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F8/42 C09D5/16

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 7 C08F C09D

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)

PAJ, WPI Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 121 028 A (R. G. MARCHESSAULT) 17 October 1978 (1978-10-17) column 2, line 38 -column 3, line 22 column 3, line 51 - line 68 column 4, line 56 -column 5, line 22; claims 1-7	1-5
Y	FR 2 787 800 A (ELF ATOCHEM S.A.) 30 June 2000 (2000-06-30) cited in the application page 2, line 30 -page 3, line 9 page 4, line 4 - line 28; claims 1-12 -/--	1-26

Further documents are listed in the continuation of box C.

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
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *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)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *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
- *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
- *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.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 March 2002

Date of mailing of the international search report

02/04/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Permentier, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/FR 01/03357

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 103 420 A (TOKUYAMA SODA KABUSHIKI KAISHA) 21 March 1984 (1984-03-21) page 5, line 23 -page 8, line 8 page 9, line 17 -page 11, line 4 page 11, line 17 -page 12, line 25 page 20, line 6 - line 24; claims 1-23 ---	1-26
Y	EP 0 711 813 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 15 May 1996 (1996-05-15) page 5, line 6 -page 9, line 47; claims 1-15 ---	1-26
A	EP 0 825 203 A (ELF ATOCHEM S.A.) 25 February 1998 (1998-02-25) cited in the application claims 1-11 ---	1
A	US 4 005 247 A (C. M. GRAHAM) 25 January 1977 (1977-01-25) column 3, line 11 - line 59 ---	1
A	EP 0 728 819 A (ETAT-FRANCAIS) 28 August 1996 (1996-08-28) claims 1-10 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 In International Application No
 PCT/FR 01/03357

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4121028	A	17-10-1978	NONE	
FR 2787800	A	30-06-2000	FR 2787800 A1 AU 1784700 A CN 1331731 T CZ 20012102 A3 EP 1144519 A1 WO 0039225 A1	30-06-2000 31-07-2000 16-01-2002 14-11-2001 17-10-2001 06-07-2000
EP 103420	A	21-03-1984	JP 1506306 C JP 59030877 A JP 63048915 B JP 1489983 C JP 59096180 A JP 63040406 B CA 1223998 A1 DE 3380198 D1 DE 3381948 D1 EP 0103420 A2 EP 0206362 A1 US 4533701 A CA 1211246 A1 US 4535102 A	13-07-1989 18-02-1984 03-10-1988 07-04-1989 02-06-1984 11-08-1988 07-07-1987 24-08-1989 22-11-1990 21-03-1984 30-12-1986 06-08-1985 09-09-1986 13-08-1985
EP 711813	A	15-05-1996	DE 69521870 D1 DE 69521870 T2 EP 0711813 A2 JP 8151549 A US 5773508 A	30-08-2001 08-11-2001 15-05-1996 11-06-1996 30-06-1998
EP 825203	A	25-02-1998	FR 2752581 A1 CA 2215572 A1 CZ 9702603 A3 EP 0825203 A1 JP 10087676 A KR 215527 B1 SG 71038 A1 TW 380153 B US 5919840 A	27-02-1998 22-02-1998 18-03-1998 25-02-1998 07-04-1998 16-08-1999 21-03-2000 21-01-2000 06-07-1999
US 4005247	A	25-01-1977	AU 501082 B2 AU 1909676 A BE 846396 A1 BR 7606473 A CA 1103395 A1 DE 2649544 A1 FR 2329730 A1 GB 1564415 A IT 1065383 B JP 52054729 A MX 145312 A NL 7611804 A , B ,	07-06-1979 04-05-1978 17-01-1977 05-07-1977 16-06-1981 05-05-1977 27-05-1977 10-04-1980 25-02-1985 04-05-1977 27-01-1982 03-05-1977
EP 728819	A	28-08-1996	FR 2729965 A1 DK 728819 T3 EP 0728819 A1 NO 960312 A US 5717007 A	02-08-1996 25-10-1999 28-08-1996 29-07-1996 10-02-1998

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

de Internationale No
PCT/FR 01/03357

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 C08F8/42 C09D5/16				
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 7 C08F C09D				
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 réalisable, termes de recherche utilisés) PAJ, WPI Data, EPO-Internal				
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS				
Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées		
X	US 4 121 028 A (R. G. MARCHESSAULT) 17 octobre 1978 (1978-10-17) colonne 2, ligne 38 -colonne 3, ligne 22 colonne 3, ligne 51 - ligne 68 colonne 4, ligne 56 -colonne 5, ligne 22; revendications 1-7	1-5		
Y	FR 2 787 800 A (ELF ATOCHEM S.A.) 30 juin 2000 (2000-06-30) cité dans la demande page 2, ligne 30 -page 3, ligne 9 page 4, ligne 4 - ligne 28; revendications 1-12	1-26		
--- -/--				
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents				
<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe				
° Catégories spéciales de documents cités:				
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> *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 </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> *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 </td> </tr> </table>			*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
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		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale		
20 mars 2002		02/04/2002		
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale		Fonctionnaire autorisé		
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		Permentier, W		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Di le Internationale No
PCT/FR 01/03357

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 0 103 420 A (TOKUYAMA SODA KABUSHIKI KAISHA) 21 mars 1984 (1984-03-21) page 5, ligne 23 -page 8, ligne 8 page 9, ligne 17 -page 11, ligne 4 page 11, ligne 17 -page 12, ligne 25 page 20, ligne 6 - ligne 24; revendications 1-23 -----	1-26
Y	EP 0 711 813 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 15 mai 1996 (1996-05-15) page 5, ligne 6 -page 9, ligne 47; revendications 1-15 -----	1-26
A	EP 0 825 203 A (ELF ATOCHEM S.A.) 25 février 1998 (1998-02-25) cité dans la demande revendications 1-11 -----	1
A	US 4 005 247 A (C. M. GRAHAM) 25 janvier 1977 (1977-01-25) colonne 3, ligne 11 - ligne 59 -----	1
A	EP 0 728 819 A (ETAT-FRANCAIS) 28 août 1996 (1996-08-28) revendications 1-10 -----	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

de Internationale No
PCT/FR 01/03357

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4121028	A	17-10-1978	AUCUN	
FR 2787800	A	30-06-2000	FR 2787800 A1 AU 1784700 A CN 1331731 T CZ 20012102 A3 EP 1144519 A1 WO 0039225 A1	30-06-2000 31-07-2000 16-01-2002 14-11-2001 17-10-2001 06-07-2000
EP 103420	A	21-03-1984	JP 1506306 C JP 59030877 A JP 63048915 B JP 1489983 C JP 59096180 A JP 63040406 B CA 1223998 A1 DE 3380198 D1 DE 3381948 D1 EP 0103420 A2 EP 0206362 A1 US 4533701 A CA 1211246 A1 US 4535102 A	13-07-1989 18-02-1984 03-10-1988 07-04-1989 02-06-1984 11-08-1988 07-07-1987 24-08-1989 22-11-1990 21-03-1984 30-12-1986 06-08-1985 09-09-1986 13-08-1985
EP 711813	A	15-05-1996	DE 69521870 D1 DE 69521870 T2 EP 0711813 A2 JP 8151549 A US 5773508 A	30-08-2001 08-11-2001 15-05-1996 11-06-1996 30-06-1998
EP 825203	A	25-02-1998	FR 2752581 A1 CA 2215572 A1 CZ 9702603 A3 EP 0825203 A1 JP 10087676 A KR 215527 B1 SG 71038 A1 TW 380153 B US 5919840 A	27-02-1998 22-02-1998 18-03-1998 25-02-1998 07-04-1998 16-08-1999 21-03-2000 21-01-2000 06-07-1999
US 4005247	A	25-01-1977	AU 501082 B2 AU 1909676 A BE 846396 A1 BR 7606473 A CA 1103395 A1 DE 2649544 A1 FR 2329730 A1 GB 1564415 A IT 1065383 B JP 52054729 A MX 145312 A NL 7611804 A ,B,	07-06-1979 04-05-1978 17-01-1977 05-07-1977 16-06-1981 05-05-1977 27-05-1977 10-04-1980 25-02-1985 04-05-1977 27-01-1982 03-05-1977
EP 728819	A	28-08-1996	FR 2729965 A1 DK 728819 T3 EP 0728819 A1 NO 960312 A US 5717007 A	02-08-1996 25-10-1999 28-08-1996 29-07-1996 10-02-1998