

(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
1 mai 2003 (01.05.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/035727 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C08J 7/04,
B60K 15/03

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP02/11814

(22) Date de dépôt international :
18 octobre 2002 (18.10.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0113627 19 octobre 2001 (19.10.2001) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : IN-
ERGY AUTOMOTIVE SYSTEMS RESEARCH (SO-
CIÉTÉ ANONYME) [BE/BE]; Rue de Ransbeek, 310,
B-1120 BRUXELLES (BE).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : DUBOIS,
Eric [BE/BE]; Rue du Curé, 39, B-4280 HANNUT
(BE). DOUGNIER, François [FR/BE]; Beringstraat,
72, B-3190 BOORTMEERBEEK (BE). LEONARD,
Stéphane [BE/BE]; Rue du Sillon, 146 Bte 4, B-1070
BRUXELLES (BE).

(74) Mandataires : DECAMPS, Alain etc.; SOLVAY (Société
Anonyme), Département de la Propriété Intellectuelle, Rue
de Ransbeek, 310, B-1120 BRUXELLES (BE).

(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, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

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

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

- relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un
brevet (règle 4.17.ii) pour les désignations suivantes 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, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasi-
en (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), brevet OAPI (BF,
BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG)
- relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de
la demande antérieure (règle 4.17.iii) pour la désignation
suivante US

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: THERMOPLASTIC IMPERMEABLE HOLLOW BODY

(54) Titre : CORPS CREUX IMPERMEABLE EN MATERIAU THERMOPLASTIQUE

(57) Abstract: The invention concerns an impermeable hollow body suitable for use as a fuel tank, made of thermoplastic material comprising at least a polyolefin and coated with a polyvinyl alcohol film made impermeable and water soluble by being crosslinked with a chemical agent and/or by the presence of an epoxy protective layer. The invention also concerns a two-step method for proofing a thermoplastic hollow body comprising at least a polyolefin. In a first step, it consists in first coating the hollow body surface with a polyvinyl alcohol film and, in a second step, in solubilizing and proofing the polyvinyl alcohol film by crosslinking of the polyvinyl alcohol molecules using a chemical agent and/or by deposition on the film of an epoxy coating.

(57) Abrégé : Corps creux imperméable convenant comme réservoir à carburant, en matériau thermoplastique comprenant au moins une polyoléfine et revêtu d'un film d'alcool polyvinylique imperméable et insoluble dans l'eau en raison de sa réticulation par un agent chimique et/ou en raison de la présence d'une couche de protection en époxy. Procédé en deux étapes d'imperméabilisation d'un corps creux en matière thermoplastique comprenant au moins une polyoléfine. Dans une première étape on enduit d'abord la surface du corps creux d'un film d'alcool polyvinylique et, dans une seconde étape, on insolubilise et imperméabilise le film d'alcool polyvinylique par réticulation des molécules de l'alcool polyvinylique au moyen d'un agent chimique et/ou dépôt sur le film d'un revêtement époxy.



WO 03/035727 A1



- relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de la demande antérieure (règle 4.17.iii) pour la désignation suivante US
- relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de la demande antérieure (règle 4.17.iii) pour la désignation suivante US
- relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv) pour US seulement
- 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 abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale

CORPS CREUX IMPERMEABLE EN MATERIAU THERMOPLASTIQUE

La présente invention concerne un corps creux imperméable en matériau thermoplastique.

5 Des corps creux imperméables en matériaux thermoplastiques sont connus depuis longtemps. En particulier, on connaît des réservoirs à carburant en matériau thermoplastique à perméabilité très faible par rapport aux hydrocarbures gazeux et liquides. Ces réservoirs connus se répartissent essentiellement en deux catégories distinctes : les réservoirs dont la surface
10 intérieure a été traitée au moyen d'un gaz réactif (par exemple F_2 ou SO_3) qui modifie les propriétés de la matière plastique et imperméabilisent la surface des réservoirs traités et les réservoirs constitués d'une structure multicouche renfermant une couche interne réalisée en matériau barrière, généralement mince et peu résistante du point de vue mécanique, le matériau barrière bloquant la
15 perméation des hydrocarbures.

On connaît aussi le brevet GB-1,006,622 qui décrit une méthode pour améliorer les propriétés d'adhésion de films minces de polypropylène destinés à l'emballage via l'enduction sur ces films d'une couche d'alcool polyvinylique protégée par un revêtement époxy ("Treatment 4", page 9, ligne 18).

20 Toutefois, on constate qu'avec cette méthode connue, l'adhérence de la couche d'alcool polyvinylique elle-même sur le substrat polypropylène n'est pas bonne. En particulier, lorsqu'il s'agit de paroi d'épaisseur nettement plus importante que celle d'un film mince pour l'emballage, telle que les parois rencontrées dans les corps creux pouvant par exemple servir de réservoir à
25 carburant, l'adhérence n'est pas suffisante pour garantir à long terme la tenue mécanique de la couche d'alcool polyvinylique.

L'invention a pour but de fournir un corps creux en matériau thermoplastique imperméable aux hydrocarbures et qui ne nécessite pas de traitement au moyen de gaz très réactifs tels que le fluor ou l'anhydride
30 sulfurique, ni la mise en œuvre complexe obligatoire de structures multicouches emprisonnant une couche barrière à l'intérieur de la structure.

A cet effet l'invention concerne un corps creux en matériau thermoplastique, comprenant au moins une polyoléfine et revêtu sur au moins

une de ses faces et au moins une partie de sa surface d'un film d'alcool polyvinylique, selon lequel le film présente une perméabilité et une solubilité dans l'eau fortement réduites en raison de l'état réticulé de ses molécules au moyen d'un agent chimique choisi parmi les agents d'estérification et
5 d'acétalisation et/ou par la présence d'une couche de protection qui le recouvre à son interface avec l'atmosphère.

Par corps creux, on désigne toute structure dont la surface présente au moins une partie vide ou concave. De préférence le corps creux désigne ici une structure fermée destinée à contenir un liquide et/ou un gaz. Particulièrement
10 préférés sont les cuves et les réservoirs. Les corps creux selon l'invention sont particulièrement bien adaptés à leur utilisation comme réservoir à carburant, notamment ceux présents sur - ou destinés à équiper - les véhicules automobiles. Par extension, ils désignent aussi les divers accessoires qui peuvent être associés à ces corps creux, de même que les interfaces de raccordement de ces accessoires
15 avec les corps creux. De tels accessoires sont, par exemple, des pompes et modules de puisage, canisters, clapets et tuyauteries associés au corps creux, qu'ils soient fixés sur ce corps creux ou simplement reliés à celui-ci.

Le corps creux conforme à l'invention est un corps creux de perméabilité aux carburants liquides ou gazeux fortement réduite, en particulier aux
20 hydrocarbures et aux alcools de moins de 10 atomes de carbone, ainsi que leurs mélanges. Les corps creux selon l'invention permettent de limiter l'émission cumulée sur un total de 24 heures à moins de 2g d'hydrocarbures et/ou d'alcools.

Par matériau thermoplastique, on désigne toute matière comprenant au moins un polymère qui peut être mis en forme non permanente par au moins un
25 traitement thermique. On désigne par le terme "polymère" aussi bien les homopolymères que les copolymères (binaires ou ternaires notamment). Des exemples de tels copolymères sont, de manière non limitative : les copolymères à distribution aléatoire, les copolymères séquencés, les copolymères à blocs et les copolymères greffés.

30 Les polymères thermoplastiques comprennent aussi les élastomères thermoplastiques, ainsi que leurs mélanges.

Tout type de polymère ou de copolymère thermoplastique dont la température de fusion est inférieure à la température de décomposition conviennent. Les matières thermoplastiques de synthèse qui présentent une plage
35 de fusion étalée sur au moins 10 degrés Celsius conviennent particulièrement

bien. Comme exemple de telles matières, on trouve celles qui présentent une polydispersion de leur masse moléculaire.

En particulier, on peut trouver dans le corps creux des polyoléfines, des polyoléfines greffées, des polyesters thermoplastiques, des polycétones, des polyamides et leurs copolymères.

Un copolymère souvent utilisé est le copolymère éthylène - alcool vinylique (EVOH). Un mélange de polymères ou de copolymères peut aussi être utilisé, de même qu'un mélange de matières polymériques avec des charges inorganiques, organiques et/ou naturelles comme, par exemple, mais non limitativement : le carbone, les sels et autres dérivés inorganiques, les fibres naturelles ou polymériques.

Le matériau thermoplastique du corps creux conforme à l'invention comprend au moins une polyoléfine. De préférence, cette polyoléfine est du polyéthylène. Le polyéthylène de haute densité (PEHD) a donné d'excellents résultats.

Selon l'invention, le matériau thermoplastique est revêtu sur au moins une de ses faces et au moins une partie de sa surface d'un film d'alcool polyvinylique. Le revêtement peut être réalisé sur la totalité d'une face ou des deux faces d'un corps creux. Il peut aussi n'être que localisé à une partie de sa surface, aux endroits nécessitant une plus grande imperméabilisation.

L'alcool polyvinylique est le plus souvent fabriqué par hydrolyse d'acétate de polyvinyle. L'alcool polyvinylique peut encore toutefois contenir une certaine proportion de groupes acétate qui n'ont pas été hydrolysés au cours de sa fabrication. La qualité de l'alcool polyvinylique présente sur le matériau thermoplastique des corps creux selon l'invention peut varier dans une certaine gamme par rapport à son taux d'hydrolyse. Des taux d'hydrolyse d'au moins 80 % du nombre total de groupes acétate et, de préférence, d'au moins 95 % conviennent par exemple bien pour les films recouvrant le matériau thermoplastique des corps creux conformes à l'invention.

Le film d'alcool polyvinylique recouvrant le matériau thermoplastique du corps creux conforme à l'invention offre l'avantage de présenter une perméabilité et une solubilité dans l'eau fortement diminuées. Ces propriétés particulières découlent directement d'un état particulier du film d'alcool polyvinylique qui est réticulé par un agent chimique ou, alternativement, qui est recouvert à son interface avec l'atmosphère extérieure d'une couche de protection isolant le film d'alcool polyvinylique de la vapeur d'eau atmosphérique, de même que de l'eau

pouvant se trouver contenue à l'intérieur du corps creux. Il est aussi possible de simultanément combiner l'état réticulé par un agent chimique et la couche de protection recouvrant le film d'alcool polyvinylique.

5 Une variante intéressante au corps creux selon l'invention est celle dans laquelle le matériau thermoplastique comprend un promoteur d'adhésion. Ce promoteur peut se trouver réparti dans la masse de la paroi du corps creux, ou encore, au contraire, n'être présent que dans sa partie superficielle au voisinage du film d'alcool polyvinylique.

10 Toute composition capable de renforcer les propriétés d'adhésion du film d'alcool polyvinylique sur le substrat comprenant une polyoléfine convient à titre de promoteur d'adhésion. Un promoteur d'adhésion ayant donné de bons résultats est un peroxyde acide ou une polyoléfine greffée par au moins un groupement polaire. Des groupements polaires convenant bien sont des groupements carboxyliques. Le polyéthylène greffé par un anhydride et, en particulier,
15 l'anhydride maléique a donné d'excellents résultats.

Une autre variante intéressante pour promouvoir l'adhésion est la présence de sites acides à l'interface du matériau thermoplastique. Ces sites acides sont particulièrement avantageux lorsque le film d'alcool polyvinylique est réticulé par un ester.

20 Dans l'éventualité où le film d'alcool polyvinylique est recouvert d'une couche de protection, celle-ci peut être une couche qui comprend un époxy souple, un vernis polyuréthane ou une peinture acrylique.

Lorsque le film d'alcool polyvinylique est réticulé par un agent chimique, celui-ci est choisi parmi les agents d'estérification et d'acétalisation, ou parmi un
25 mélange de deux ou plusieurs de ces agents. On peut aussi choisir l'agent chimique parmi un mélange de plusieurs agents appartenant à au moins une des deux catégories précitées. Par agents d'estérification et d'acétalisation, on entend désigner toute composition qui comprend au moins un composé chimique capable de réagir avec au moins les molécules superficielles du film d'alcool
30 polyvinylique pour produire, respectivement, des groupes ester ou acétal avec les groupes hydroxyle présents sur les chaînes carbonées de ces molécules.

De préférence, l'agent chimique de réticulation est un agent d'estérification. Les agents d'estérification qui conviennent bien sont choisis parmi l'acide acétique, l'éthylhexylglycidyléther, les acides ou diacides organiques à longue
35 chaîne et leurs chlorures d'acide, les isocyanates et l'urée.

Par acides ou diacides organiques à longue chaîne, on entend désigner des acides carboxyliques aliphatiques et/ou aromatiques qui comprennent au moins une chaîne carbonée d'au moins 8 atomes de carbone.

Par isocyanates on entend désigner les composés qui comprennent au moins un radical isocyanate (-NCO). Les monoisocyanates et les diisocyanates conviennent bien. Les monoisocyanates sont préférés.

Un agent d'estérification qui a donné d'excellents résultats est l'acide acétique.

L'invention concerne aussi un procédé d'imperméabilisation d'un corps creux en matériau thermoplastique comprenant au moins une polyoléfine selon lequel, dans une première étape, on enduit d'abord la surface du corps creux d'un film d'alcool polyvinylique et, dans une seconde étape, on insolubilise et imperméabilise le film d'alcool polyvinylique par réticulation des molécules de l'alcool polyvinylique au moyen d'un agent chimique et/ou dépôt sur le film d'un revêtement époxy.

Dans ce procédé, les termes communs ont la même signification que celle donnée *supra* dans la description du corps creux.

Une forme de réalisation particulièrement avantageuse du procédé selon l'invention consiste à réaliser une activation de l'adhésion du film d'alcool polyvinylique. Un mode d'activation convenant bien est la génération localisée d'énergie calorifique. Tous les moyens aptes à générer de la chaleur à l'interface entre le film d'alcool polyvinylique et le substrat en matériau thermoplastique présent dans le corps creux peuvent être utilisés. La génération localisée de chaleur peut se faire, par exemple, via un courant d'air chaud dirigé vers le film d'alcool polyvinylique ou par balayage de la surface du film d'alcool polyvinylique recouvrant le substrat en matériau thermoplastique au moyen d'un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde appropriée pour générer de la chaleur par absorption dans les polymères.

De préférence, la génération localisée d'énergie calorifique se fait par balayage de la surface du film d'alcool polyvinylique recouvrant le substrat en matériau thermoplastique au moyen d'un rayonnement infrarouge ou d'un rayonnement laser de longueur d'onde au plus égale à 15000 nm. Il convient aussi, le plus souvent que le rayonnement infrarouge ou le rayonnement laser utilisé pour le balayage de la surface soit de longueur d'onde d'au moins 500 nm.

Une autre méthode préférée de génération localisée d'énergie calorifique est la mise en œuvre d'un plasma dans l'atmosphère gazeuse directement en

contact avec le film d'alcool polyvinylique. Tous les types de plasma et les méthodes pour les générer compatibles avec les conditions opératoires de l'opération d'enduction de la surface du corps creux par le film d'alcool polyvinylique conviennent.

5 Dans le cas de l'enduction de la face interne d'un corps creux (côté concave) fermé, on préfère un plasma sous vide d'argon, d'azote ou d'un mélange d'argon et d'azote.

Dans le cas de l'enduction de la face extérieure d'un corps creux (côté convexe), on préfère utiliser une torche plasma atmosphérique à l'azote.

10 Dans les deux cas, il est avantageux d'assister la génération du plasma avec un générateur de rayonnement micro-ondes.

L'utilisation d'un plasma comme générateur localisé d'énergie calorifique peut aussi être combinée avec la génération préalable de sites acides comme exposé plus haut. Cette génération de sites acides peut avantageusement être effectuée aussi au moyen d'un plasma. De préférence, on utilise ici un plasma
15 CO₂. Ici encore, on travaille sous vide ou à pression atmosphérique (torche plasma) selon que l'on enduit la face interne d'un corps creux fermé ou sa face externe. Après la génération de sites acides, on peut alors promouvoir l'adhésion du film d'alcool polyvinylique par génération de chaleur localisée avec un
20 plasma à l'argon ou à l'azote sous vide ou avec une torche plasma atmosphérique à l'azote.

L'étape d'enduction de la surface du corps creux par l'alcool polyvinylique peut s'effectuer par toute méthode ou technique apte à produire une enduction d'un film d'alcool polyvinylique d'épaisseur régulière. Une technique qui a donné
25 de bons résultats est celle qui consiste à projeter sur la surface à enduire une solution aqueuse d'alcool polyvinylique et de soumettre ensuite le corps creux enduit à un séchage ayant pour but d'évaporer l'eau du solvant. Un séchage au moyen d'air chaud convient bien.

REVENDICATIONS

1. - Corps creux en matériau thermoplastique, comprenant au moins une polyoléfine et revêtu sur au moins une de ses faces et au moins une partie de sa surface d'un film d'alcool polyvinylique, caractérisé en ce que le film présente une perméabilité et une solubilité dans l'eau fortement réduites en raison de l'état réticulé de ses molécules au moyen d'un agent chimique choisi parmi les agents d'estérification et d'acétalisation et/ou par la présence d'une couche de protection qui le recouvre à son interface avec l'atmosphère.
2. - Corps creux selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la couche de protection est choisie parmi celles qui comprennent un époxy souple, un vernis polyuréthane et une peinture acrylique.
3. - Corps creux selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent chimique de réticulation est un agent d'estérification choisi parmi au moins un des composés suivants : acide acétique, éthylhexylglycidyléther, acides ou diacides organiques à longue chaîne et leurs chlorures d'acide, isocyanates et urée.
4. - Corps creux selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'agent d'estérification est l'acide acétique.
5. - Procédé d'imperméabilisation d'un corps creux en matériau thermoplastique comprenant au moins une polyoléfine caractérisé en ce que, dans une première étape, on enduit d'abord au moins une partie de la surface d'au moins une des faces du corps creux d'un film d'alcool polyvinylique et, dans une seconde étape, on diminue la solubilité dans l'eau du film par réticulation de ses molécules au moyen d'un agent chimique et/ou dépôt sur le film d'un revêtement époxy.
6. - Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le matériau thermoplastique contient aussi un promoteur d'adhésion du film d'alcool polyvinylique et en ce qu'on active la réaction d'adhésion par la génération localisée d'énergie calorifique.
7. - Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la génération localisée d'énergie calorifique se fait par balayage de la surface au

- 8 -

moyen d'un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde de 500 à 15000 nm choisi parmi le rayonnement infrarouge et le rayonnement laser.

5 8. - Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la génération localisée d'énergie calorifique se fait par la mise en œuvre d'un plasma à l'argon ou à l'azote.

9. - Procédé selon une quelconque des revendications 6 à 8, caractérisé en ce que le promoteur d'adhésion est sélectionné parmi les polyoléfinés greffés avec un anhydride, les peroxydes acides et les sites acides produits par un plasma CO₂.

10 10. - Procédé selon une quelconque des revendications 5 à 9, caractérisé en ce que l'étape d'enduction de la surface du corps creux par l'alcool polyvinylique est réalisée par projection sur la surface d'une solution aqueuse d'alcool polyvinylique suivie d'un séchage ayant pour but d'évaporer l'eau du solvant.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/11814

| | | |
|---|---|--|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08J7/04 B60K15/03 | | |
| 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 C08J B60K | | |
| 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) EPO-Internal, WPI Data, PAJ | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | US 3 294 577 A (MAYER WALTER P) 27 December 1966 (1966-12-27) claim 1 column 2, line 17 - line 38 column 2, line 69 -column 3, line 8 example 3 --- | 1,5,10 |
| X | EP 1 122 113 A (TI GROUP AUTOMOTIVE SYSTEMS TE) 8 August 2001 (2001-08-08) claims 1,3,6,7 --- -/-- | 1,5,6,9 |
| <input checked="" 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 *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 <p align="center">26 February 2003</p> | | Date of mailing of the international search report <p align="center">13/03/2003</p> |
| 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 <p align="center">Hallmeesch, A</p> |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/EP 02/11814

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A | JP 08 323912 A (SUMITOMO BAKELITE CO LTD) 10 December 1996 (1996-12-10) figure 2 & DATABASE WPI Week 0897 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1997-082273 & JP 08 323912 A abstract --- | 1,2 |
| A | US 5 508 113 A (KNOERZER ANTHONY R) 16 April 1996 (1996-04-16) claims 1,4,7 --- | 1,3 |
| A | FR 2 776 228 A (SOLVAY) 24 September 1999 (1999-09-24) claims 1-6 --- | 5,6,9 |
| A | US 5 334 314 A (NEEL JEAN M L ET AL) 2 August 1994 (1994-08-02) claims 1,2 ----- | 1,3,4 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/11814

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|---|--|
| US 3294577 | A | 27-12-1966 NONE | |
| EP 1122113 | A | 08-08-2001 EP 1122113 A1 US 2002051856 A1 | 08-08-2001 02-05-2002 |
| JP 8323912 | A | 10-12-1996 JP 3040693 B2 | 15-05-2000 |
| US 5508113 | A | 16-04-1996 AT 191737 T AU 688645 B2 AU 4165296 A DE 69516301 D1 DE 69516301 T2 DK 792210 T3 EP 0792210 A1 ES 2145311 T3 GR 3033897 T3 JP 10509105 T NZ 296914 A PT 792210 T WO 9615905 A1 | 15-04-2000 12-03-1998 17-06-1996 18-05-2000 04-01-2001 11-09-2000 03-09-1997 01-07-2000 30-11-2000 08-09-1998 28-01-1999 31-07-2000 30-05-1996 |
| FR 2776228 | A | 24-09-1999 FR 2776228 A1 DE 19912438 A1 GB 2335389 A , B IT MI990561 A1 JP 11321859 A US 2002098305 A1 | 24-09-1999 23-09-1999 22-09-1999 19-09-2000 24-11-1999 25-07-2002 |
| US 5334314 | A | 02-08-1994 DE 3939841 A1 DE 3939867 A1 AT 119428 T BR 9007088 A CA 2046332 A1 DE 59008644 D1 WO 9108043 A1 EP 0436128 A1 JP 4506766 T | 06-06-1991 06-06-1991 15-03-1995 28-01-1992 02-06-1991 13-04-1995 13-06-1991 10-07-1991 26-11-1992 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/EP 02/11814

| A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 C08J/04 B60K15/03 | | |
|--|---|--|
| 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 C08J B60K | | |
| 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) EPO-Internal, WPI Data, PAJ | | |
| 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 3 294 577 A (MAYER WALTER P) 27 décembre 1966 (1966-12-27) revendication 1 colonne 2, ligne 17 - ligne 38 colonne 2, ligne 69 - colonne 3, ligne 8 exemple 3 | 1,5,10 |
| X | EP 1 122 113 A (TI GROUP AUTOMOTIVE SYSTEMS TE) 8 août 2001 (2001-08-08) revendications 1,3,6,7 | 1,5,6,9 |
| | -/-- | |
| <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: | | |
| *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 février 2003 | | Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 13/03/2003 |
| 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 Hallemesch, A |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/EP 02/11814

| C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | |
|---|---|-------------------------------|
| Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
| A | JP 08 323912 A (SUMITOMO BAKELITE CO LTD) 10 décembre 1996 (1996-12-10) figure 2 & DATABASE WPI Week 0897 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1997-082273 & JP 08 323912 A abrégé ---- | 1,2 |
| A | US 5 508 113 A (KNOERZER ANTHONY R) 16 avril 1996 (1996-04-16) revendications 1,4,7 ---- | 1,3 |
| A | FR 2 776 228 A (SOLVAY) 24 septembre 1999 (1999-09-24) revendications 1-6 ---- | 5,6,9 |
| A | US 5 334 314 A (NEEL JEAN M L ET AL) 2 août 1994 (1994-08-02) revendications 1,2 ----- | 1,3,4 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/EP 02/11814

| Document brevet cité au rapport de recherche | | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|---|------------------------|--|--|
| US 3294577 | A | 27-12-1966 | AUCUN | |
| EP 1122113 | A | 08-08-2001 | EP 1122113 A1 US 2002051856 A1 | 08-08-2001 02-05-2002 |
| JP 8323912 | A | 10-12-1996 | JP 3040693 B2 | 15-05-2000 |
| US 5508113 | A | 16-04-1996 | AT 191737 T AU 688645 B2 AU 4165296 A DE 69516301 D1 DE 69516301 T2 DK 792210 T3 EP 0792210 A1 ES 2145311 T3 GR 3033897 T3 JP 10509105 T NZ 296914 A PT 792210 T WO 9615905 A1 | 15-04-2000 12-03-1998 17-06-1996 18-05-2000 04-01-2001 11-09-2000 03-09-1997 01-07-2000 30-11-2000 08-09-1998 28-01-1999 31-07-2000 30-05-1996 |
| FR 2776228 | A | 24-09-1999 | FR 2776228 A1 DE 19912438 A1 GB 2335389 A , B IT MI990561 A1 JP 11321859 A US 2002098305 A1 | 24-09-1999 23-09-1999 22-09-1999 19-09-2000 24-11-1999 25-07-2002 |
| US 5334314 | A | 02-08-1994 | DE 3939841 A1 DE 3939867 A1 AT 119428 T BR 9007088 A CA 2046332 A1 DE 59008644 D1 WO 9108043 A1 EP 0436128 A1 JP 4506766 T | 06-06-1991 06-06-1991 15-03-1995 28-01-1992 02-06-1991 13-04-1995 13-06-1991 10-07-1991 26-11-1992 |