PCT ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets 7 :		(11) Numéro de publication internationale:
C08F 214/00, 214/08	A1	WO 00/32660
		(43) Date de publication internationale: 8 juin 2000 (08.06.00)

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/EP99/09371

(22) Date de dépôt international: 30 novembre 1999 (30.11.99)

(30) Données relatives à la priorité:
9800870 2 décembre 1998 (02.12.98) BE

(71) Déposant *(pour tous les Etats désignés sauf US)*: SOLVAY (SOCIETE ANONYME) [BE/BE]; Rue du Prince Albert, 33, B–1050 Bruxelles (BE).

(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants *(US seulement)*: VANDERVEKEN, Yves [BE/BE]; Brouwersstraat, 1/32, B–3000 Leuven (BE). GUENAIRE, Bernard [FR/FR]; Rue des Cosaques, 7, F–39500 Damparis (FR). BOBET, Josselin [FR/FR]; Route de Beaulieu, 5, F–69510 Sain Bel (FR).

(74) Mandataires: ANTHOINE, Paul etc.; Solvay (Société Anonyme), Département de la Propriété Industrielle, Rue de Ransbeek, 310, B–1120 Bruxelles (BE).

(81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, 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, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, 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), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée
Avec rapport de recherche internationale.
Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.

(54) Title: METHOD FOR PREPARING HALOGENATED COPOLYMERS, RESULTING HALOGENATED POLYMERS AND USE THEREOF

(54) Titre: PROCEDE POUR LA PREPARATION DE COPOLYMERES HALOGENES, COPOLYMERES HALOGENES OBTENUS ET UTILISATION DE CEUX–CI

(57) Abstract

The invention concerns a method for preparing halogenated copolymers by copolymerising at least two monomers, whereby copolymerisation is carried out in an aqueous dispersion, on the intervention of a primer whereof a fraction is introduced in the polymerisation charge and the introduction of the other fraction is delayed. The resulting halogenated copolymers are copolymers with a melting temperature determined by differential thermoanalysis not more than 140 °C and a relative viscosity, measured at a concentration of 10 g/l in tetrahydrofurane, not less than 1.30. Said copolymers can be used for making extruded articles.

(57) Abrégé

Procédé pour la préparation de copolymères halogénés par copolymérisation d'au moins deux monomères, selon lequel la copolymérisation s'effectue en dispersion aqueuse, à l'intervention d'un initiateur dont une fraction est introduite dans la charge de polymérisation et l'autre fraction est introduite en différé. Les copolymères halogénés obtenus sont des copolymères présentant une température de fusion déterminée par analyse thermique différentielle inférieure ou égale à 140 °C et une viscosité relative, mesurée à une concentration de 10 g/l dans le tétrahydrofurane, supérieure ou égale à 1,30. Ces copolymères peuvent être utilisés pour la réalisation d'articles extrudés.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

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

AL	Albanie	**ES**	Espagne	**LS**	Lesotho	**SI**	Slovénie
AM	Arménie	**FI**	Finlande	**LT**	Lituanie	**SK**	Slovaquie
AT	Autriche	**FR**	France	**LU**	Luxembourg	**SN**	Sénégal
AU	Australie	**GA**	Gabon	**LV**	Lettonie	**SZ**	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	**GB**	Royaume-Uni	**MC**	Monaco	**TD**	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	**GE**	Géorgie	**MD**	République de Moldova	**TG**	Togo
BB	Barbade	**GH**	Ghana	**MG**	Madagascar	**TJ**	Tadjikistan
BE	Belgique	**GN**	Guinée	**MK**	Ex-République yougoslave de Macédoine	**TM**	Turkménistan
BF	Burkina Faso	**GR**	Grèce			**TR**	Turquie
BG	Bulgarie	**HU**	Hongrie	**ML**	Mali	**TT**	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	**IE**	Irlande	**MN**	Mongolie	**UA**	Ukraine
BR	Brésil	**IL**	Israël	**MR**	Mauritanie	**UG**	Ouganda
BY	Bélarus	**IS**	Islande	**MW**	Malawi	**US**	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	**IT**	Italie	**MX**	Mexique	**UZ**	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	**JP**	Japon	**NE**	Niger	**VN**	Viet Nam
CG	Congo	**KE**	Kenya	**NL**	Pays-Bas	**YU**	Yougoslavie
CH	Suisse	**KG**	Kirghizistan	**NO**	Norvège	**ZW**	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	**KP**	République populaire démocratique de Corée	**NZ**	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun			**PL**	Pologne		
CN	Chine	**KR**	République de Corée	**PT**	Portugal		
CU	Cuba	**KZ**	Kazakstan	**RO**	Roumanie		
CZ	République tchèque	**LC**	Sainte-Lucie	**RU**	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	**LI**	Liechtenstein	**SD**	Soudan		
DK	Danemark	**LK**	Sri Lanka	**SE**	Suède		
EE	Estonie	**LR**	Libéria	**SG**	Singapour		

Procédé pour la préparation de copolymères halogénés, copolymères halogénés obtenus et utilisation de ceux-ci

L'invention concerne un procédé pour la préparation de copolymères halogénés, les copolymères halogénés obtenus, leur utilisation pour la réalisation d'articles extrudés et les articles extrudés obtenus.

Généralement, les copolymères du chlorure de vinylidène sont préparés par un procédé de polymérisation en dispersion aqueuse dans lequel la totalité de l'initiateur est introduite au début de la polymérisation. Ce procédé nécessite habituellement des températures de polymérisation relativement élevées, ce qui a pour conséquence l'obtention de copolymères présentant une stabilité thermique faible.

Par ailleurs, les copolymères de chlorure de vinylidène se caractérisent généralement par une température de fusion relativement élevée, ce qui implique des températures de mise en oeuvre très élevées. Ces copolymères halogénés présentent par ailleurs une stabilité thermique relativement faible et une flexibilité limitée. La stabilité thermique relativement faible qui les caractérisent provoquent la formation de dépôts importants de matières dégradées sur la filière utilisée lors de la mise en oeuvre.

La présente invention a pour objet un procédé de préparation de copolymères halogénés qui ne présente pas les inconvénients présentés par les procédés de l'art antérieur.

La présente invention a également pour objet des copolymères halogénés qui ne présentent pas les inconvénients présentés par les copolymères de l'art antérieur.

L'invention a également pour objet l'utilisation de ces copolymères halogénés.

L'invention a également pour objet les articles obtenus au départ des copolymères selon l'invention.

A cet effet, l'invention concerne tout d'abord un procédé pour la préparation de copolymères halogénés par copolymérisation d'au moins deux monomères, selon lequel la copolymérisation s'effectue en dispersion aqueuse à l'intervention d'un initiateur dont une fraction est introduite dans la charge de polymérisation et l'autre fraction est introduite en différé.

Par fraction introduite dans la charge de polymérisation, on entend désigner, aux fins de la présente invention, qu'une fraction de la quantité totale de l'initiateur est introduite dès le début de la polymérisation avec les ingrédients habituellement introduits à ce moment.

Par fraction introduite en différé, on entend désigner, aux fins de la présente invention, qu'une fraction de la quantité totale de l'initiateur est introduite un certain temps après le début de la polymérisation.

Le moment où l'on commence l'introduction en différé de l'initiateur est habituellement le moment où l'initiation de la polymérisation par la fraction d'initiateur introduite dans la charge de polymérisation, est terminée. Habituellement, on commence l'introduction en différé de l'initiateur entre 10 et 60 minutes après le début de la polymérisation.

Généralement, on commence l'introduction en différé de l'initiateur au moins 10 minutes, de préférence au moins 15 minutes, de manière particulièrement préférée au moins 20 minutes, de manière tout particulièrement préférée au moins 25 minutes après le début de la polymérisation. Habituellement, on commence l'introduction en différé de l'initiateur au plus tard 60 minutes, de préférence au plus tard 50 minutes, de manière particulièrement préférée au plus tard 45 minutes, de manière tout particulièrement préférée au plus tard 40 minutes après le début de la polymérisation.

Généralement, la fraction introduite en différé peut être introduite en totalité en une fois ou par fractions ou en continu. On l'introduit de préférence en continu.

La période de temps pendant laquelle l'introduction en différé de l'initiateur a lieu varie généralement de 60 à 600 minutes.

Généralement, la période de temps pendant laquelle l'introduction en différé de l'initiateur a lieu est d'au moins 60 minutes, de préférence d'au moins 100 minutes, de manière particulièrement préférée d'au moins 150 minutes. Généralement, la période de temps pendant laquelle l'introduction en différé de l'initiateur a lieu est d'au plus 600 minutes, de préférence d'au plus 500 minutes, de manière particulièrement préférée d'au plus 400 minutes.

Avantageusement, un activateur est ajouté à l'initiateur.

Généralement, la quantité totale de l'activateur est introduite dans la charge de polymérisation. Une fraction de la quantité totale de l'activateur est habituellement introduite dans la charge de polymérisation et l'autre fraction

en différé.

En général, le rapport entre la quantité d'activateur et la quantité d'initiateur introduites dans la charge de polymérisation varie de 1 à 10.

En général, le rapport entre la quantité de l'activateur et la quantité d'initiateur introduites dans la charge de polymérisation est supérieur ou égal à 1, de préférence supérieur ou égal à 2, de manière particulièrement préférée supérieur ou égal à 3. En général, le rapport entre la quantité de l'activateur et la quantité d'initiateur introduites dans la charge de polymérisation est inférieur ou égal à 10, de préférence inférieur ou égal à 9,5, de manière particulièrement préférée inférieur ou égal à 9.

En général, le rapport entre la quantité d'activateur et la quantité d'initiateur introduites en différé varie de 0 à 10.

En général, le rapport entre la quantité d'activateur et la quantité d'initiateur introduites en différé est supérieur ou égal à 0, de préférence supérieur ou égal à 1, de manière particulièrement préférée supérieur ou égal à 2. En général, le rapport entre la quantité d'activateur et la quantité d'initiateur introduites en différé est inférieur ou égal à 10, de préférence inférieur ou égal à 9, de manière particulièrement préférée inférieur ou égal à 8.

En général, le rapport pondéral entre la fraction de l'activateur et de l'initiateur introduite dans la charge de polymérisation et la quantité totale d'activateur et d'initiateur introduite au cours de la polymérisation varie de 10 à 80 %.

En général, le rapport pondéral entre la fraction de l'activateur et de l'initiateur introduite dans la charge de polymérisation et la quantité totale d'activateur et d'initiateur introduite au cours de la polymérisation est inférieur ou égal à 80 %, de préférence inférieur ou égal à 60 %, de manière particulièrement préférée inférieur ou égal à 50 %.

En général, le rapport pondéral entre la fraction de l'activateur et de l'initiateur introduite dans la charge de polymérisation et la quantité totale d'activateur et d'initiateur introduite au cours de la polymérisation est supérieur ou égal à 10 %, de préférence supérieur ou égal à 15 %, de manière particulièrement préférée supérieur ou égal à 20 %.

En général, la température de polymérisation est inférieure ou égale à 60 °C, de préférence inférieure ou égale à 55 °C, de manière particulièrement préférée inférieure ou égale à 50 °C.

En général, la durée de la polymérisation est inférieure ou égale à 16 heures, de préférence inférieure ou égale à 14 heures, de manière particulièrement préférée inférieure ou égale à 12 heures, de manière tout particulièrement préférée inférieure ou égale à 10 heures.

Avantageusement, tous les monomères participant à la copolymérisation sont introduits au début de la polymérisation, dans la charge de polymérisation.

Le procédé pour la préparation de copolymères halogénés selon l'invention convient bien lorsque le monomère majoritaire est un monomère halogéné, particulièrement bien lorsque le monomère majoritaire est un monomère contenant du chlore et tout particulièrement bien lorsque le monomère majoritaire est le chlorure de vinylidène.

Par monomère majoritaire, on entend désigner, aux fins de la présente invention, le monomère qui est présent dans les copolymères résultants à raison d'au moins 50 % en poids.

Par copolymères halogénés, on entend désigner, aux fins de la présente invention, les copolymères obtenus par polymérisation radicalaire en dispersion aqueuse d'un monomère halogéné, qui est le monomère majoritaire, avec un ou plusieurs monomères copolymérisables avec celui-ci.

Par monomère halogéné, on entend désigner, aux fins de la présente invention, tout monomère polymérisable par voie radicalaire possédant une insaturation oléfinique terminale et substitué par au moins un atome d'halogène. De préférence, ces monomères sont choisis parmi les dérivés substitués de l'éthylène et du propylène et ne comportent que deux ou trois atomes de carbone respectivement. A titre d'exemples non limitatifs de pareils monomères, on peut citer le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, le bromure de vinyle, le bromure de vinylidène, le fluorure de vinyle, le fluorure de vinylidène, le trifluoroéthylène, le tétrafluoroéthylène, le chlorotrifluoroéthylène et l'hexafluoropropylène.

Parmi les monomères copolymérisables avec le monomère halogéné, on peut citer de manière non limitative, les monomères halogénés de nature différente, les esters vinyliques tels que par exemple l'acétate de vinyle, les éthers vinyliques, les acides, esters et amides acryliques, les acides, esters et amides méthacryliques, le styrène, les dérivés styréniques, le butadiène, les les oléfines comme par exemple l'éthylène et le propylène, l'acide itaconique et l'anhydride maléique.

Le procédé pour la préparation de copolymères halogénés selon l'invention s'applique particulièrement bien à la préparation de copolymères contenant du chlore.

Par copolymères contenant du chlore, on entend désigner, aux fins de la présente invention, les copolymères obtenus par polymérisation radicalaire en dispersion aqueuse d'un monomère contenant du chlore, qui est le monomère majoritaire, comme par exemple le chlorure de vinyle et le chlorure de vinylidène, avec un ou plusieurs monomères copolymérisables avec celui-ci.

Parmi les monomères copolymérisables avec le monomère contenant du chlore, on peut citer de manière non limitative, les monomères contenant du chlore de nature différente, les esters vinyliques tels que par exemple l'acétate de vinyle, les éthers vinyliques, les acides, esters et amides acryliques, les acides, esters et amides méthacryliques, le styrène, les dérivés styréniques, le butadiène, les oléfines comme par exemple l'éthylène et le propylène, l'acide itaconique et l'anhydride maléique.

Le procédé pour la préparation de copolymères halogénés selon l'invention s'applique et tout particulièrement bien à la préparation de copolymères du chlorure de vinylidène.

Par copolymères du chlorure de vinylidène, on entend désigner, aux fins de la présente invention, les copolymères du chlorure de vinylidène, qui est le monomère majoritaire, avec un ou plusieurs monomères copolymérisables avec celui-ci.

Parmi les monomères copolymérisables avec le chlorure de vinylidène, on peut citer de manière non limitative, le chlorure de vinyle, les esters vinyliques tels que par exemple l'acétate de vinyle, les éthers vinyliques, les acides, esters et amides acryliques, les acides, esters et amides méthacryliques, le styrène, les dérivés styréniques, le butadiène, les oléfines comme par exemple l'éthylène et le propylène, l'acide itaconique et l'anhydride maléique.

Le procédé pour la préparation de copolymères halogénés selon l'invention s'applique tout particulièrement bien au cas où les monomères sont le chlorure de vinylidène, le chlorure de vinyle et au moins un monomère (méth)acrylique répondant à la formule générale :

$$CH_2=CR_1R_2$$

dans laquelle R_1 est choisi parmi l'hydrogène et le radical méthyle et R_2 est

choisi parmi le radical -CN et le radical $-CO-OR_3$ dans lequel R_3 est choisi parmi l'hydrogène, les radicaux alkyles contenant de 1 à 18 atomes de carbones, les radicaux alkoxyalkyles contenant un total de 1 à 10 atomes de carbone et les radicaux $-NR_4R_5$ dans lesquels R_4 et R_5 sont choisis parmi l'hydrogène et un radical alkyle contenant de 1 à 10 atomes de carbone.

Par au moins un monomère (méth)acrylique, on entend désigner, aux fins de la présente invention, que les copolymères du chlorure de vinylidène peuvent contenir un ou plusieurs monomère(s) (méth)acrylique(s), désigné ci-après par le monomère (méth)acrylique.

Le monomère (méth)acrylique est de préférence choisi parmi les esters acryliques et méthacryliques contenant de 1 à 8 atomes de carbone, de manière particulièrement préférée parmi les esters acryliques et méthacryliques contenant de 1 à 6 atomes de carbone.

Des exemples de tels esters acryliques et méthacryliques particulièrement préférés sont le méthylacrylate, le méthylméthacrylate, l'éthylacrylate, l'éthylméthacrylate, le propylacrylate, le propylméthacrylate, le n-butylacrylate, le n-butylméthacrylate, l'isobutylacrylate, l'isobutylméthacrylate, le t-butylacrylate, le t-butylméthacrylate, le n-pentylacrylate, le n-pentylméthacrylate, l'isoamylacrylate, l'isoamylméthacrylate, le n-hexylacrylate, le n-hexylméthacrylate, le 2-méthylpentylacrylate et le 2-méthylpentylméthacrylate

Le monomère (méth)acrylique est de manière plus que particulièrement préférée, choisi parmi les esters acryliques et méthacryliques contenant de 1 à 4 atomes de carbone.

Des exemples de tels esters acryliques et méthacryliques plus que particulièrement préférés sont le méthylacrylate, le méthylméthacrylate, l'éthylacrylate, l'éthylméthacrylate, le propylacrylate, le propylméthacrylate, le n-butylacrylate, le n-butylméthacrylate, l'isobutylacrylate, l'isobutylméthacrylate, le t-butylacrylate et le t-butylméthacrylate.

Le chlorure de vinylidène est dans ce cas le monomère majoritaire. Le chlorure de vinylidène est donc généralement présent dans les copolymères résultants à raison d'au moins 50 % en poids.

En général, la quantité du chlorure de vinylidène dans les copolymères du chlorure de vinylidène varie de 50 à 95 % en poids, de préférence de 60 à 95 % en poids, de manière particulièrement préférée de 70 à 95 % en poids.

En général, la quantité du chlorure de vinyle dans les copolymères du

chlorure de vinylidène varie de 3 à 50 % en poids, de préférence de 3 à 40 % en poids, de manière particulièrement préférée de 4,5 à 30 % en poids.

En général, la quantité du monomère (méth)acrylique dans les copolymères du chlorure de vinylidène varie de 0,5 à 20 % en poids, de préférence de 1 à 10 % en poids, de manière particulièrement préférée de 1,5 à 4,5 % en poids.

De préférence, la quantité totale du chlorure de vinylidène, du chlorure de vinyle et du monomère (méth)acrylique sont introduites au début de la polymérisation, dans la charge de polymérisation.

Par copolymérisation en dispersion aqueuse, on entend désigner, aux fins de la présente invention, la copolymérisation radicalaire en suspension aqueuse aussi bien que la copolymérisation radicalaire en émulsion aqueuse et la copolymérisation en microsuspension aqueuse.

Par copolymérisation radicalaire en suspension aqueuse, on entend désigner, aux fins de la présente invention, tout procédé de copolymérisation radicalaire s'effectuant en milieu aqueux en présence d'agents dispersants et d'initiateurs radicalaires oléosolubles.

Par copolymérisation radicalaire en émulsion aqueuse, on entend désigner, aux fins de la présente invention, tout procédé de copolymérisation radicalaire s'effectuant en milieu aqueux en présence d'agents émulsionnants et d'initiateurs radicalaires hydrosolubles.

Par copolymérisation en microsuspension aqueuse, encore appelée en dispersion aqueuse homogénéisée, on entend désigner, aux fins de la présente invention, tout procédé de copolymérisation radicalaire dans lequel on met en oeuvre des initiateurs oléosolubles et on réalise une émulsion de gouttelettes de monomères grâce à une agitation mécanique puissante et la présence d'agents émulsionnants.

Le procédé selon l'invention est particulièrement adaptée à la préparation de copolymères halogénés par copolymérisation en émulsion aqueuse. C'est ainsi que la copolymérisation s'effectue à l'intervention d'agents émulsionnants présents en des quantités connues de l'homme du métier.

A titre d'exemples d'agents émulsionnants, on peut mentionner les agents émulsionnants anioniques et les agents émulsionnants non ioniques. Parmi les agents émulsionnants anioniques, on peut citer de manière non limitative, les paraffines sulfonates, les alkylsulfates, les alkylsulfonates, les

alkylaryl mono ou disulfonates et les alkylsulfosuccinates. Parmi les agents émulsionnats non ioniques, on peut citer de manière non limitative, les dérivés alkyl- ou alkylaryléthoxylés.

A titre d'initiateur hydrosoluble, on peut mentionner les peroxydes hydrosolubles tels que les persulfates de métaux alcalins ou d'ammonium, le peroxyde d'hydrogène, les perborates, l'hydroperoxyde de t-butyle.

A titre d'activateur , on peut citer l'acide érythorbique seul ou en mélange avec le nitrate ferrique, les sulfites ou métabisulfites de métaux alcalins ou d'ammonium, l'hydrazine, l'hydroxylamine, les thiols, le thiosulfate de sodium, les sels de fer ou de cuivre.

De préférence, l'activateur est choisi parmi l'acide érythorbique et les mélanges de l'acide érythorbique avec le nitrate ferrique et l'initiateur est le peroxyde d'hydrogène.

De préférence, l'activateur est choisi parmi le sulfite ou le métabisulfite de sodium et l'initiateur est choisi parmi les persulfates de métaux alcalins ou d'ammonium.

L'invention concerne également des copolymères halogénés qui présentent une température de fusion déterminée par analyse thermique différentielle inférieure ou égale à 140 °C et une viscosité relative, mesurée à une concentration de 10 g/l dans le tétrahydrofurane, supérieure ou égale à 1,30.

La température de fusion déterminée par analyse thermique différentielle des copolymères selon l'invention est généralement inférieure ou égale à 140 °C, de préférence inférieure ou égale à 130 °C, de manière particulièrement préférée inférieure ou égale à 125 °C.

La viscosité relative des copolymères selon l'invention, mesurée à une concentration de 10 g/l dans le tétrahydrofurane, est généralement supérieure ou égale à 1,30, de préférence supérieure ou égale à 1,35.

Avantageusement, les mélanges des copolymères selon l'invention avec 4 % en poids d'huile de soja époxydée présentent également une stabilité thermique mesurée sur un malaxeur à une température de 20 °C supérieure à la température de fusion qui est supérieure ou égale à 16 minutes, de préférence supérieure ou égale à 20 minutes, de manière particulièrement préférée supérieure ou égale à 24 minutes.

Par copolymères halogénés, on entend désigner, aux fins de la présente invention, les copolymères obtenus par polymérisation radicalaire en

dispersion aqueuse d'un monomère halogéné, appelé le monomère halogéné majoritaire, avec un ou plusieurs monomères copolymérisables avec celui-ci.

Par monomère halogéné majoritaire, on entend désigner, aux fins de la présente invention, le monomère halogéné qui est présent dans les copolymères halogénés résultants à raison d'au moins 50 % en poids.

Par monomère halogéné, on entend désigner, aux fins de la présente invention, tout monomère polymérisable par voie radicalaire possédant une insaturation oléfinique terminale et substitué par au moins un atome d'halogène. De préférence, ces monomères sont choisis parmi les dérivés substitués de l'éthylène et du propylène et ne comportent que deux ou trois atomes de carbone respectivement. A titre d'exemples non limitatifs de pareils monomères, on peut citer le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, le bromure de vinyle, le bromure de vinylidène, le fluorure de vinyle, le fluorure de vinylidène, le trifluoroéthylène, le tétrafluoroéthylène, le chlorotrifluoroéthylène et l'hexafluoropropylène.

Parmi les monomères copolymérisables avec le monomère halogéné, on peut citer de manière non limitative, les monomères halogénés de nature différente, les esters vinyliques tels que par exemple l'acétate de vinyle, les éthers vinyliques, les acides, esters et amides acryliques, les acides, esters et amides méthacryliques, le styrène, les dérivés styréniques, le butadiène, les oléfines comme par exemple l'éthylène et le propylène, l'acide itaconique et l'anhydride maléique.

Les copolymères halogénés sont de préférence des copolymères contenant du chlore et de manière plus que préférée, des copolymères du chlorure de vinylidène.

Par copolymères contenant du chlore, on entend désigner, aux fins de la présente invention, les copolymères obtenus par polymérisation radicalaire en dispersion aqueuse d'un monomère contenant du chlore, comme par exemple le chlorure de vinyle et le chlorure de vinylidène, avec un ou plusieurs monomères copolymérisables avec celui-ci. Le monomère contenant du chlore est dans ce cas le monomère majoritaire c'est-à-dire celui qui est présent dans les copolymères résultants à raison d'au moins 50 % en poids

Parmi les monomères copolymérisables avec le monomère contenant du chlore, on peut citer de manière non limitative, les monomères contenant du chlore de nature différente, les esters vinyliques tels que par exemple l'acétate de vinyle, les éthers vinyliques, les acides, esters et amides

acryliques, les acides, esters et amides méthacryliques, le styrène, les dérivés styréniques, le butadiène, les oléfines comme par exemple l'éthylène et le propylène, l'acide itaconique et l'anhydride maléique.

Par copolymères du chlorure de vinylidène, on entend désigner, aux fins de la présente invention, les copolymères du chlorure de vinylidène avec un ou plusieurs monomères copolymérisables avec celui-ci. Le chlorure de vinylidène est dans ce cas le monomère majoritaire c'est-à-dire celui qui est présent dans les copolymères résultants à raison d'au moins 50 % en poids.

Parmi les monomères copolymérisables avec le chlorure de vinylidène, on peut citer de manière non limitative, le chlorure de vinyle, les esters vinyliques tels que par exemple l'acétate de vinyle, les éthers vinyliques, les acides, esters et amides acryliques, les acides, esters et amides méthacryliques, le styrène, les dérivés styréniques, le butadiène, les oléfines comme par exemple l'éthylène et le propylène, l'acide itaconique et l'anhydride maléique.

Sont particulièrement préférés, les copolymères du chlorure de vinylidène avec le chlorure de vinyle et au moins un monomère (méth)acrylique répondant à la formule générale :

$$CH_2=CR_1R_2$$

dans laquelle R_1 est choisi parmi l'hydrogène et le radical méthyle et R_2 est choisi parmi le radical -CN et le radical $-CO-OR_3$ dans lequel R_3 est choisi parmi l'hydrogène, les radicaux alkyles contenant de 1 à 18 atomes de carbones, les radicaux alkoxyalkyles contenant un total de 1 à 10 atomes de carbone et les radicaux $-NR_4R_5$ dans lesquels R_4 et R_5 sont choisis parmi l'hydrogène et un radical alkyle contenant de 1 à 10 atomes de carbone.

Le monomère (méth)acrylique est de préférence choisi parmi les esters acryliques et méthacryliques contenant de 1 à 8 atomes de carbone, de manière plus que préférée parmi les esters acryliques et méthacryliques contenant de 1 à 6 atomes de carbone.

Des exemples de tels esters acryliques et méthacryliques plus que préférés sont le méthylacrylate, le méthylméthacrylate, l'éthylacrylate, l'éthylméthacrylate, le propylacrylate, le propylméthacrylate, le n-butylacrylate, le n-butylméthacrylate, l'isobutylacrylate, l'isobutylméthacrylate, le t-butylacrylate, le t-butylméthacrylate, le n-pentylacrylate, le n-pentylméthacrylate, l'isoamylacrylate, l'isoamylméthacrylate, le n-hexylacrylate, le n-hexylméthacrylate, le 2-méthylpentylacrylate et le 2-

méthylpentylméthacrylate

Le monomère (méth)acrylique est de manière plus que particulièrement préférée, choisi parmi les esters acryliques et méthacryliques contenant de 1 à 4 atomes de carbone.

Des exemples de tels esters acryliques et méthacryliques plus que particulièrement préférés sont le méthylacrylate, le méthylméthacrylate, l'éthylacrylate, l'éthylméthacrylate, le propylacrylate, le propylméthacrylate, le n-butylacrylate, le n-butylméthacrylate, l'isobutylacrylate, l'isobutylméthacrylate, le t-butylacrylate et le t-butylméthacrylate.

Le chlorure de vinylidène est dans ce cas le monomère majoritaire.

En général, la quantité du chlorure de vinylidène dans les copolymères du chlorure de vinylidène varie de 50 à 95 % en poids, de préférence de 60 à 95 % en poids, de manière particulièrement préférée de 70 à 95 % en poids.

En général, la quantité du chlorure de vinyle dans les copolymères du chlorure de vinylidène varie de 3 à 50 % en poids, de préférence de 3 à 40 % en poids, de manière particulièrement préférée de 4,5 à 30 % en poids.

En général, la quantité du monomère (méth)acrylique dans les copolymères du chlorure de vinylidène varie de 0,5 à 20 % en poids, de préférence de 1 à 10 % en poids, de manière particulièrement préférée de 1,5 à 4,5 % en poids.

L'invention concerne également les copolymères halogénés obtenus par le procédé selon l'invention.

L'invention concerne également l'utilisation des copolymères halogénés selon l'invention pour la réalisation d'articles extrudés, par exemple des films barrière monocouches ou multicouches biorientés ou soufflés, des tuyaux monocouches ou multicouches, des feuilles monocouches ou multicouches et des feuilles réalisées par extrusion couchage sur des substrats polymériques (polychlorure de vinyle, polyéthylènetéréphtalate, polypropylène) ou en papier.

L'invention concerne également les articles extrudés fabriqués avec les copolymères halogénés selon l'invention. Ces articles sont habituellement utilisés dans le domaine de l'emballage alimentaire et dans le domaine médical (par exemple pour les blisters pharmaceutiques).

Les copolymères selon l'invention, bien qu'étant hétérogènes en terme de distribution du chlorure de vinyle, présentent le grand avantage par rapport aux copolymères connus de se caractériser de manière inattendue par une

température de fusion nettement plus faible que les copolymères connus. Grâce à cette propriété, les copolymères peuvent être mis en oeuvre à des températures plus basses, ce qui permet d'obtenir des rendements plus élevés et de supprimer l'ajout de stabilisant lors de la mise en oeuvre. Par ailleurs, les copolymères selon l'invention se caractérisent avantageusement par une stabilité thermique et une flexibilité améliorées par rapport aux copolymères de l'art antérieur. Lors de la mise en oeuvre des copolymères selon l'invention, on ne constate pas de dépôt de matières dégradées sur la filière utilisée et des produits de qualité très acceptable sont obtenus. Les copolymères selon l'invention présentent également l'avantage de présenter une meilleure compatibilité avec les additifs.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant en limiter la portée.

Exemple 1 – Préparation d'un copolymère halogéné

Dans un réacteur de 40 litres, muni d'un agitateur de type impeller, on introduit tout d'abord 21,7 litres d'eau déminéralisée. On introduit ensuite, sous une agitation de 120 tours par minute, 112 g de dodécylbenzène sulfonate de sodium, 11520 g de chlorure de vinylidène, 3840 g de chlorure de vinyle et 640 g d'acrylate d'éthyle. La température du réacteur est alors portée à 40 °C. Lorsque la température atteint 40 °C, on ajoute 0,8 g de peroxyde d'hydrogène et 5,12 g d'acide érythorbique. 30 minutes plus tard, on ajoute alors en continu, pendant une période d'environ 300 minutes, 3,864 g d'acide érythorbique et 0,96 g de peroxyde d'hydrogène. 5 heures 30 après le début de la polymérisation, le réacteur est ramené à pression atmosphérique et mis sous vide pendant 3 heures à 45 °C. Il est ensuite refroidi à la température ambiante. Le taux de conversion est de 91 %.

Dans un récipient de 150 litres, muni d'un agitateur de type impeller, on introduit 41,1 litres de solution à 0,2 g/l de sulfate d'aluminium. Le récipient est ensuite placé sous agitation d'environ 200 tours/minute et la température est ajustée à 10-14 °C. On ajoute alors la totalité de la dispersion aqueuse obtenue pendant environ 30 minutes et 5 litres d'une solution à 1,3 g/l de sulfate d'aluminium. La température du récipient est ensuite portée à 70 °C et maintenue pendant 1 heure 30 minutes. Le récipient est ensuite refroidi jusqu'à la température ambiante. Un slurry est ainsi obtenu. Celui-ci est ensuite séché en deux étapes. La première étape consiste en une séparation liquide/solide dans un système ESCHER WYSS® pour former un gâteau. La seconde étape consiste en

le séchage du gâteau dans un lit fluidisé de type MÜNSTER avec une température de l'air d'entrée d'environ 60 °C. On obtient un copolymère halogéné avec une teneur en matière volatile inférieure à 0,3 %. La teneur en matières volatiles est déterminée par la mesure de perte de masse de l'échantillon après un séjour de 45 minutes dans une étuve ventilée régulée à 120 °C.

Exemple 2 – Propriétés du copolymère halogéné

Différentes propriétés du copolymère halogéné obtenue à l'exemple 1 ont été mesurées. Parmi celles-ci, la viscosité relative, la température de fusion, le module d'élasticité en traction et la stabilité thermique.

La viscosité relative est mesurée au moyen d'un viscosimètre UBBELOHDE de constante K de l'ordre de 0,003 à une température de 20 °C. Le solvant utilisé est le tétrahydrofurane. La concentration de la solution du copolymère halogéné dans le tétrahydrofurane est de 10 g/l.

La température de fusion est mesurée au moyen d'un appareil d'analyse thermique différentielle PERKIN ELMER® 18 mg de résine sont utilisés et la vitesse de chauffage est de 10 °C/minute.

Le module d'élasticité en traction est mesuré selon la norme ISO 527 sur une monofeuille extrudée non biorientée de 30 µm. Pour ce faire, un mélange du copolymère obtenu à l'exemple 1 avec 4 % en poids d'huile de soja époxydée EDENOL® D 82 est extrudé au moyen d'une extrudeuse BRABENDER® munie d'un fourreau de 19 mm et d'une vis ayant un rapport longueur sur diamètre de 20 et d'une filière plate de 200x0,5 mm en matériau DURANICKEL®. Une feuille de 30 µm est ensuite formée au moyen d'une calendreuse BRABENDER®

La stabilité thermique est mesurée sur un mélange du copolymère obtenu à l'exemple 1 avec 4 % en poids d'huile de soja époxydé EDENOL® D 82. Pour ce faire, on introduit 960 g du copolymère halogéné dans un mélangeur type planétaire équipé d'un batteur en forme de K tournant à une vitesse d'environ 60 tours/minute. Lorsque la température atteint 35 °C, on introduit 40 g d'huile de soja époxydée EDENOL® D 82 préchauffée à 55 °C. Lorsque la température atteint 70 °C, on décharge le mélange dans une cuvette en acier inoxydable et on le laisse refroidir jusqu'à température ambiante. La stabilité thermique du mélange a été mesurée dans un malaxeur, à une température de 20 °C supérieure à la température de fusion du copolymère. Pour ce faire, 95 g du mélange sont introduits dans un malaxeur BRABENDER® PLASTI CORDER® type N50 avec une cuve en matériau HASTELLOY® C276 d'une capacité de 60 cm^3 à

l'aide d'une trémie. La vitesse de rotation du malaxeur est de 50 tours/minute. Toutes les 3 minutes, une pastille est prélevée pour contrôle du coloris. On enregistre également le couple en Newton x mètre en fonction du temps. La stabilité thermique est déterminée par un changement de pente de ce couple dans le temps. Ce changement de pente correspond généralement à un changement de coloris de la pastille.

Les valeurs de viscosité relative, de température de fusion, de module d'élasticité en traction et de stabilité thermique mesurées pour le copolymère halogéné obtenu à l'exemple 1 sont récapitulées au tableau I.

Exemple 3 – Préparation d'un copolymère halogéné

Dans un réacteur de 40 litres, muni d'un agitateur de type impeller, on introduit tout d'abord 21,76 litres d'eau déminéralisée. On introduit ensuite, sous une agitation de 120 tours par minute, 112 g de dodécylbenzène sulfonate de sodium, 11520 g de chlorure de vinylidène, 3840 g de chlorure de vinyle, 320 g d'acrylate d'éthyle et 320 g d'acrylate de n-butyle. La température du réacteur est alors portée à 40 °C. Lorsque la température atteint 40 °C, on ajoute 0,8 g de peroxyde d'hydrogène et 5,12 g d'acide érythorbique. 30 minutes plus tard, on ajoute alors en continu, pendant une période de 300 minutes, 4,048 g d'acide érythorbique et 1,056 g de peroxyde d'hydrogène. 6 heures 20 minutes après le début de la polymérisation, le réacteur est ramené à pression atmosphérique et mis sous vide pendant 3 heures à 45 °C. Il est ensuite refroidi à la température ambiante. Le taux de conversion est de 89 %.

Dans un récipient de 150 litres, muni d'un agitateur de type impeller, on introduit 20 litres de solution à 0,2 g/l de sulfate d'aluminium. Le récipient est ensuite placé sous agitation d'environ 200 tours/minute et la température est ajustée à 10-14 °C. On ajoute alors la totalité de la dispersion aqueuse obtenue pendant environ 30 minutes ainsi que 0,7 litre d'eau déminéralisée et 5 litres d'une solution à 2,1 g/l de sulfate d'aluminium. La température du récipient est ensuite portée à 70 °C et maintenue pendant 1 heure 30 minutes. Le récipient est ensuite refroidi jusqu'à la température ambiante. Un slurry est ainsi obtenu. Celui-ci est ensuite séché en deux étapes. La première étape consiste en une séparation liquide/solide dans un système ESCHER WYSS® pour former un gâteau. La seconde étape consiste en le séchage du gâteau dans un lit fluidisé de type MÜNSTER avec une température de l'air d'entrée d'environ 60 °C. On obtient un copolymère halogéné avec une teneur en matière volatile inférieure à

0,3 %. La teneur en matières volatiles est déterminée par la mesure de perte de masse de l'échantillon après un séjour de 45 minutes dans une étuve ventilée régulée à 120 °C.

Exemple 4 – Propriétés du copolymère halogéné

La viscosité relative, la température de fusion, le module d'élasticité en traction et la stabilité thermique du copolymère halogéné obtenue à l'exemple 3 ont été mesurées de la même manière qu'à l'exemple 2.

Les résultats de ces différentes mesures sont récapitulés au tableau I.

TABLEAU I

Exemple	Viscosité relative	Température de fusion	Module d'élasticité en traction	Stabilité thermique (température de fusion + 20 °C)
2	1,65	117 °C	286 MPa	> 25 minutes
4	1,66	118 °C	296 MPa	> 30 minutes

REVENDICATIONS

1 - Procédé pour la préparation de copolymères halogénés par copolymérisation d'au moins deux monomères, caractérisé en ce que la copolymérisation s'effectue en dispersion aqueuse, à l'intervention d'un initiateur dont une fraction est introduite dans la charge de polymérisation et l'autre fraction est introduite en différé.

2 - Procédé pour la préparation de copolymères halogénés selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'un activateur est ajouté à l'initiateur.

3 - Procédé pour la préparation de copolymères halogénés selon la revendication 2, caractérisé en ce que le rapport entre la quantité d'activateur et la quantité d'initiateur introduites dans la charge de polymérisation varie de 1 à 10.

4 - Procédé pour la préparation de copolymères halogénés selon l'une quelconque des revendications 2 à 3, caractérisé en ce que le rapport entre la quantité d'activateur et la quantité d'initiateur introduites en différé varie de 0 à 10.

5 - Procédé pour la préparation de copolymères halogénés selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, caractérisé en ce que le rapport pondéral entre la fraction de l'activateur et de l'initiateur introduite dans la charge de polymérisation et la quantité totale d'activateur et d'initiateur introduite au cours de la polymérisation varie de 10 à 80 %.

6 - Procédé pour la préparation de copolymères halogénés selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la température de polymérisation est inférieure ou égale à 60 °C.

7 - Procédé pour la préparation de copolymères halogénés selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la durée de polymérisation est inférieure ou égale à 16 heures.

8 - Procédé pour la préparation de copolymères halogénés selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que tous les monomères sont introduits dans la charge de polymérisation.

9 - Procédé pour la préparation de copolymères halogénés selon la revendication 8, caractérisé en ce que le monomère majoritaire est un monomère contenant du chlore.

10 - Procédé pour la préparation de copolymères halogénés selon l'une quelconque des revendications 8 à 9, caractérisé en ce que le monomère majoritaire est le chlorure de vinylidène.

11 - Procédé pour la préparation de copolymères halogénés selon l'une quelconques des revendications 8 à 10, caractérisé en ce que les monomères sont le chlorure de vinylidène, le chlorure de vinyle et au moins un monomère (méth)acrylique répondant à la formule générale :

$$CH_2=CR_1R_2$$

dans laquelle R_1 est choisi parmi l'hydrogène et le radical méthyle et R_2 est choisi parmi le radical –CN et le radical $-CO-OR_3$ dans lequel R_3 est choisi parmi l'hydrogène, les radicaux alkyles contenant de 1 à 18 atomes de carbones, les radicaux alkoxyalkyles contenant un total de 1 à 10 atomes de carbone et les radicaux $-NR_4R_5$ dans lesquels R_4 et R_5 sont choisis parmi l'hydrogène et un radical alkyle contenant de 1 à 10 atomes de carbone.

12 - Procédé pour la préparation de copolymères halogénés selon la revendication 11, caractérisé en ce que le monomère (méth)acrylique est choisi parmi les esters acryliques et méthacryliques contenant de 1 à 8 atomes de carbone.

13 - Procédé pour la préparation de copolymères halogénés selon l'une quelconques des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que la copolymérisation a lieu en émulsion aqueuse.

14 - Copolymères halogénés, caractérisé en ce qu'ils présentent une température de fusion déterminée par analyse thermique différentielle inférieure ou égale à 140 °C et une viscosité relative, mesurée à une concentration de 10 g/l dans le tétrahydrofurane, supérieure ou égale à 1,30.

15 - Copolymères halogénés selon la revendication 14, caractérisés en ce que leurs mélanges avec 4 % en poids d'huile de soja époxydée présentent une stabilité thermique mesurée sur un malaxeur, à une température de 20 °C supérieure à la température de fusion, qui est supérieure ou égale à 16 minutes.

16 - Copolymères halogénés selon l'une quelconque des revendications 14 à 15, caractérisés en ce qu'ils sont des copolymères contenant du chlore.

17 - Copolymères halogénés selon l'une quelconque des revendications 14 à 16, caractérisés en ce qu'ils sont des copolymères du chlorure de vinylidène.

18 - Copolymères halogénés selon l'une quelconque des revendications 14 à 17, caractérisés en ce qu'ils sont des copolymères du chlorure de vinylidène avec le chlorure de vinyle et au moins un monomère (méth)acrylique répondant à la formule générale :

$$CH_2=CR_1R_2$$

dans laquelle R_1 est choisi parmi l'hydrogène et le radical méthyle et R_2 est choisi parmi le radical –CN et le radical –CO-OR_3 dans lequel R_3 est choisi parmi l'hydrogène, les radicaux alkyles contenant de 1 à 18 atomes de carbone, les radicaux alkoxyalkyles contenant un total de 1 à 10 atomes de carbone et les radicaux –NR_4R_5 dans lesquels R_4 et R_5 sont choisis parmi l'hydrogène et un radical alkyle contenant de 1 à 10 atomes de carbone.

19 - Copolymères halogénés selon la revendication 18, caractérisé en ce que le monomère (méth)acrylique est choisi parmi les esters acryliques et méthacryliques contenant de 1 à 8 atomes de carbone.

20 - Utilisation des copolymères halogénés selon les revendications 14 à 19 pour la réalisation d'articles extrudés.

21 - Articles extrudés caractérisés en ce qu'ils sont fabriqué avec les copolymères halogénés selon l'une quelconque des revendications 14 à 19.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inta nal Application No
PCT/EP 99/09371

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F214/00 C08F214/08

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

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 242 234 A (KUREHA CHEMICAL IND CO LTD) 21 October 1987 (1987-10-21) example 1	1-6
X	GB 2 059 426 A (KUREHA CHEMICAL IND CO LTD) 23 April 1981 (1981-04-23) example 1	1-6
X	DE 16 45 385 A (SCOTT BADER & CO. LTD) 24 September 1970 (1970-09-24) example 2	1-6
X	EP 0 391 421 A (DAIKIN IND LTD) 10 October 1990 (1990-10-10) page 2, line 46 - line 47; claims 1,2; table 1	14,16

☐ 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	Date of mailing of the international search report
28 March 2000	06/04/2000

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
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	Friederich, P

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Inter al Application No
PCT/EP 99/09371

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0242234 A	21-10-1987	JP 1699807 C	14-10-1992
		JP 2018682 B	26-04-1990
		JP 62246912 A	28-10-1987
		JP 1595436 C	27-12-1990
		JP 2019128 B	27-04-1990
		JP 62246913 A	28-10-1987
		DE 3775969 A	27-02-1992
GB 2059426 A	23-04-1981	JP 1140844 C	24-03-1983
		JP 56047414 A	30-04-1981
		JP 57028486 B	17-06-1982
		DE 3035911 A	02-04-1981
		FR 2466487 A	10-04-1981
		NL 8005365 A,B,	31-03-1981
		US 4307006 A	22-12-1981
DE 1645385 A	24-09-1970	FR 1501047 A	24-01-1968
		GB 1100398 A	
		NL 6613418 A	28-03-1967
EP 0391421 A	10-10-1990	JP 2265906 A	30-10-1990
		JP 2773215 B	09-07-1998
		DE 69023795 D	11-01-1996
		DE 69023795 T	09-05-1996
		US 5087679 A	11-02-1992

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der. Internationale No
PCT/EP 99/09371

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08F214/00 C08F214/08

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

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents citée, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 242 234 A (KUREHA CHEMICAL IND CO LTD) 21 octobre 1987 (1987-10-21) exemple 1	1-6
X	GB 2 059 426 A (KUREHA CHEMICAL IND CO LTD) 23 avril 1981 (1981-04-23) exemple 1	1-6
X	DE 16 45 385 A (SCOTT BADER & CO. LTD) 24 septembre 1970 (1970-09-24) exemple 2	1-6
X	EP 0 391 421 A (DAIKIN IND LTD) 10 octobre 1990 (1990-10-10) page 2, ligne 46 - ligne 47; revendications 1,2; tableau 1	14,16

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

☒ Les documents de familles de brevets sont indiquée en annexe

° Catégories spéciales de documents citées:

"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'appartenenant 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
28 mars 2000	06/04/2000

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	Friederich, P

1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Den Internationale No
PCT/EP 99/09371

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0242234 A	21-10-1987	JP 1699807 C	14-10-1992
		JP 2018682 B	26-04-1990
		JP 62246912 A	28-10-1987
		JP 1595436 C	27-12-1990
		JP 2019128 B	27-04-1990
		JP 62246913 A	28-10-1987
		DE 3775969 A	27-02-1992
GB 2059426 A	23-04-1981	JP 1140844 C	24-03-1983
		JP 56047414 A	30-04-1981
		JP 57028486 B	17-06-1982
		DE 3035911 A	02-04-1981
		FR 2466487 A	10-04-1981
		NL 8005365 A,B,	31-03-1981
		US 4307006 A	22-12-1981
DE 1645385 A	24-09-1970	FR 1501047 A	24-01-1968
		GB 1100398 A	
		NL 6613418 A	28-03-1967
EP 0391421 A	10-10-1990	JP 2265906 A	30-10-1990
		JP 2773215 B	09-07-1998
		DE 69023795 D	11-01-1996
		DE 69023795 T	09-05-1996
		US 5087679 A	11-02-1992