

(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
7 mars 2002 (07.03.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/18462 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C08F 220/44, 4/04, D01F 6/18, 6/38

(74) Mandataire : DANG, Doris; Atofina, Département Propriété Industrielle, Cours Michelet-La Défense 10, F-92091 Paris la Défense Cedex (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/02611

(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, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(22) Date de dépôt international : 14 août 2001 (14.08.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
00/11016 29 août 2000 (29.08.2000) FR

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasiatique (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).

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : ATOFINA [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : CERF, Martine [FR/FR]; 17, rue ancien relais, Bois Rambaud, F-17870 Breuil Magne (FR). COLOMBIE, Damien [FR/FR]; 3, rue du jardin Botanique, Résidence Victor Hugo, Appartement 402, F-27000 Evreux (FR). TEMBOU N'ZUDIE, Denis [FR/FR]; 10, parc Maubuisson, F-27470 Serquigny (FR).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

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.



WO 02/18462 A1

(54) Title: METHOD FOR MAKING ACRYLONITRILE FIBRES

(54) Titre : PROCÉDE DE FABRICATION DE FIBRES A BASE D'ACRYLONITRILE

(57) Abstract: The invention concerns a method for making acrylonitrile fibres. More particularly, it concerns a method for making acrylonitrile fibres characterised in that it is carried out in the presence of at least an azocarboxylic acid ester.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de fabrication de fibres à base d'acrylonitrile. Plus particulièrement, elle a pour objet un procédé de fabrication de fibres à base d'acrylonitrile caractérisé en ce que l'on opère en présence d'au moins un ester d'acide azocarboxylique.

PROCEDE DE FABRICATION DE FIBRES A BASE D'ACRYLONITRILE

La présente invention concerne un procédé d'obtention de polymères à base d'acrylonitrile. Plus particulièrement, elle a pour objet un procédé de fabrication de fibres à base d'acrylonitrile.

Les fibres à base d'acrylonitrile sont non seulement utiles comme fibres pour vêtements, mais aussi comme précurseur de fibres de carbone ainsi que comme étoffes pour milieux filtrants industriels, toile de tente, toile à voile, fil à coudre, matière de renforcement pour le ciment en remplacement de l'amiante, comme milieu filtrant sous forme de membrane ou de fibres creuses utilisé dans le domaine médical et comme film étanche aux gaz.

On entend par polymères à base d'acrylonitrile, les homo et copolymères d'acrylonitrile, ces derniers contenant au moins 70 % en poids d'acrylonitrile et au moins un monomère insaturé copolymérisable avec l'acrylonitrile, comme par exemple le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'éthyle, le (méth)acrylate de n, iso ou t-butyle, le (méth)acrylate de 2-éthylhexyle, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l' α -chloro acrylonitrile, la 2-hydroxyéthylacrylonitrile, les (méth)acrylates d'hydroxyalkyles, l'acrylamide, le méthacrylamide, le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, le bromure de vinyle, l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, les (méth)acrylamides et leurs dérivés, les monomères acides sulfoniques, le styrène et les alcools allyliques.

De préférence les copolymères d'acrylonitrile contiennent au moins 85 % en poids d'acrylonitrile et au moins un monomère insaturé copolymérisable avec l'acrylonitrile. Ce monomère peut être hydrophobe ou hydrophile.

Les procédés classiques pour la fabrication industrielle de polymères à base d'acrylonitrile comprennent le procédé de polymérisation par précipitation utilisant un catalyseur redox de polymérisation composé d'un persulfate et d'un sulfite acide dans un milieu aqueux, le procédé de polymérisation en solution homogène utilisant un solvant tel que diméthylsulfoxyde, diméthylformamide, diméthylacétamide, carbonate d'éthylène et gamma-butyrolactone et le procédé de polymérisation en émulsion. On peut se reporter en la matière à l'article "Polymérisation of acrylic fibres" aux pages 334-338, volume 1 d'Encyclopedia of Polymer Science, 1985.

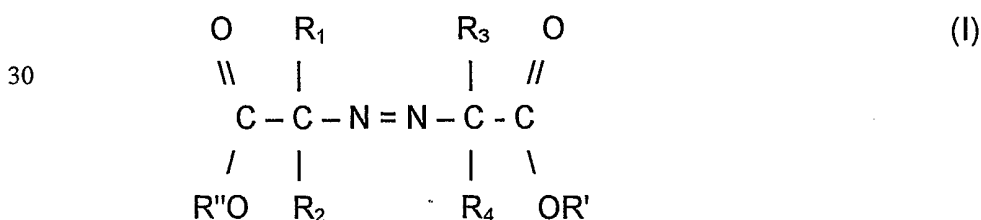
D'après cet article, bien que les activateurs thermiques tels que l'azobisisobutyronitrile (AIBN), le persulfate d'ammonium ou le peroxyde de benzoyle puissent être utilisés en polymérisation en solution homogène, ils sont toutefois lents à agir à la température à laquelle les polymères destinés au domaine du textile sont fabriqués. Ces activateurs nécessitent donc une durée importante de polymérisation et sont utilisés principalement dans des procédés discontinus et semi-continus.

Par ailleurs, les travaux récents dans ce domaine montrent que des fibres de polymères à base d'acrylonitrile de propriétés particulières ne peuvent être obtenus qu'avec des activateurs tels que l'azobisisobutyronitrile ou l'azobisdiméthylvaléronitrile (EP 180975, JP-A- 62 256807, JP-A-63-66317, JP-A-6385108 et US 4 540 754).

Si malgré la lenteur de la réaction à basse température, l'AIBN ou l'azobisdiméthylvaléronitrile présente un intérêt commercial pour la qualité particulière des fibres de polymères à base d'acrylonitrile, ces activateurs se voient toutefois menacés. En effet, ces activateurs conduisent à des produits toxiques lors de leur décomposition. Ainsi l'azobisisobutyronitrile décompose pour donner le TMSN (le Tetraméthyl succinonitrile) $[NC-C(CH_3)_2 - C(CH_3)_2 - CN]$, un produit hautement toxique.

La demanderesse a maintenant constaté qu'en polymérisant l'acrylonitrile avec au moins un monomère insaturé copolymérisable avec l'acrylonitrile en présence d'un ester d'acide azocarboxylique, on n'observe ni la formation de produits de décomposition toxique précédemment cités ni même des composés cyanés.

La présente invention fournit donc un procédé de fabrication de polymères à base d'acrylonitrile caractérisé en ce que l'on opère en présence d'au moins un ester d'acide azocarboxylique de formule (I),



35

dans laquelle :

R_1 , R_2 , R_3 et R_4 , identiques ou différents sont sélectionnés indépendamment dans le groupe consistant en -alkyles linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 9 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants
5 sélectionnés parmi les substituants hydroxyl, alkoxy en C_1 à C_6 , halogène ; -cycloalkyles en C_3 à C_{12} , éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants sélectionnés parmi les groupes alkyle en C_1 à C_6 , alkoxy en C_1 à C_6 , hydroxy et halogéné ;

-aralkyles éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes
10 alkyle en C_1 à C_6 , alkoxy en C_1 à C_6 , hydroxy et halogéné ;

-aryles éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants sélectionnés parmi les groupes alkyle en C_1 à C_6 , alkoxy en C_1 à C_6 , hydroxy et halogéné ;

avec au moins une des combinaisons R_1 - R_2 et R_3 - R_4 pouvant
15 éventuellement former un cycle aliphatique ; R'' et R' sont identiques ou différents l'un de l'autre et sont sélectionnés indépendamment dans le groupe consistant en radicaux aliphatiques linéaires ou ramifiés en C_1 à C_{10} , de préférence en C_1 à C_4 .

En outre ces esters d'acides azocarboxyliques ont une basse
20 température de fusion et l'étape de prédissolution dans un solvant avant ajout dans le réacteur de polymérisation n'est pas nécessaire. Les esters d'acides azocarboxyliques préférés sont ceux dans lesquels R'' et R' représentent le méthyle ou l'éthyle et dans lesquels R_1 , R_2 , R_3 et R_4 représentent avantageusement des groupes alkyles de C_1 à C_4 .

25 L'ester d'acide azocarboxylique particulièrement préféré est le diéthyl 2, 2'-azobisisobutyrate, c'est-à-dire avec R_1 , R_2 , R_3 et R_4 représentant le méthyle et R' et R'' représentant l'éthyle. Un mélange de diéthyl 2, 2'-azobisisobutyrate (DEAB) et de diméthyl 2,2'-azobisisobutyrate (DMAB) avec un taux massique en DEAB, de préférence supérieur à 50 % est également
30 préféré. Des mélanges de DEAB, DMAB et de méthyl 2, éthyl 2'-azobisisobutyrate avec de préférence un rapport molaire COOMe/COOEt \leq 10 peuvent convenir.

Les esters d'acides azocarboxyliques de formule (I) peuvent être
35 préparés par un procédé classique en deux étapes comprenant une première étape de conversion de l'azonitrile, par réaction avec un alcool, en présence de HCl, selon la réaction de Pinner, conduisant au chlorhydrate

d'azoiminoéther correspondant et une seconde étape d'hydrolyse en présence du chlorhydrate ainsi obtenu. Ils peuvent être également préparés par les procédés améliorés tels que décrits dans les documents DE 2 254 572, EP 80 275 et EP 230 586.

- 5 En outre, ces esters peuvent être préparés par réaction d'un azonitrile avec un alcool et de l'acide chlorhydrique dans un solvant aromatique, avec un rapport molaire HCl/azonitrile >2 lorsque l'alcool est le méthanol et >3 lorsque l'alcool est l'éthanol ou un alcool supérieur.

Le procédé d'obtention de polymères à base d'acrylonitrile, selon la
10 présente invention, peut être discontinu, semi-continu ou continu. La polymérisation en présence d'au moins un ester d'acide azocarboxylique de formule (I) peut être du type émulsion, suspension ou en masse, en milieu aqueux ou en solution dans un solvant organique ou un mélange eau/solvant. On préfère le plus souvent la polymérisation en suspension ou en solution
15 dans un solvant organique ou un mélange eau/solvant.

Lorsque la polymérisation est effectuée en solution dans un solvant organique ou un mélange eau/solvant organique, le solvant peut être n'importe quel solvant utilisé pour un polymère à base d'acrylonitrile, tel que
20 le diméthylformamide, le diméthylacétamide, le diméthylsulphoxyde, le carbonate d'éthylène, l'isopropanol et le gamma-butyrolactone. La concentration en monomère(s) dans le milieu réactionnel peut varier entre 10 et 70 % en poids.

Lorsque la polymérisation est effectuée en suspension, un agent tensioactif ou dispersant peut être présent. Ces agents sont en général des
25 polymères hydrosolubles tels que les celluloses hydrosolubles, le polyvinyl pyrrolidone, le polyacrylamide, le polyoxyéthylène, les polyacides carboxyliques, les polyacides sulfoniques et l'alcool polyvinylique. Ils sont utilisés à raison de 0,1 à 3 % en poids par rapport au(x) monomère(s). La concentration en monomère représente entre 15 et 60 % en poids du
30 mélange réactionnel constitué de monomère(s), eau et éventuellement agent tensioactif ou dispersant.

Selon la présente invention, on peut opérer à une température comprise entre 20 et 120°C, de préférence entre 60 et 95°C et avantageusement entre 40 et 95°C.

La quantité d'ester(s) d'acide(s) azocarboxyliques engagée est de préférence comprise entre 0,01 et 6 % en poids par rapport au(x) monomère(s).

On peut également utiliser un agent de transfert tels que les mercaptans pour régler les masses molaires des polymères.

Les polymères ainsi obtenus peuvent être filés en une matière fibreuse par des techniques classiques de filage au mouillé, de filage au mouillé à jet sec ou de filage à sec.

10 PARTIE EXPERIMENTALE

Ci-après les abréviations utilisées :

DEAB : Diéthyl 2, 2'-azobisisobutyrate

AZDN : 2,2'-Azobisisobutyronitrile commercialisé par ATOFINA

AMPS : Acide 2-acrylamido-2-méthyl-propane sulfonique

15 On introduit dans un réacteur calorimétrique d'une capacité de 2 litres, 33,4 g d'eau, 435,2 g d'une solution aqueuse à 52 % en poids en sodium thiocyanate, 97,3 g d'acrylonitrile, 5,9 g d'acrylate de méthyle et 1,47 g d'AMPS. Le mélange est ensuite agité avec une vitesse de 400 tours/min et porté à 80°C.

20 Bien qu'on puisse introduire le DEAB directement dans le réacteur, pour que les essais soient comparables aux activateurs solides AZDN, le DEAB ainsi que l'AZDN ont été préalablement mis en solution dans le propionitrile. Ainsi, une solution d'AZDN a été préparée avec 1,59 g d'AZDN dans 20 g de propionitrile (e1) et 1,59 g (e2) et 2,51 g (e3) de DEAB ont été
25 mélangés avec 20 g de propionitrile.

1,79 g de e1 ou e2 sont ensuite introduits dans le réacteur puis on coule le reste de e1 ou e2 pendant 3 heures. S'agissant de e3, 1,88 g sont d'abord introduits dans le réacteur, puis le reste en coulée de 3 heures.

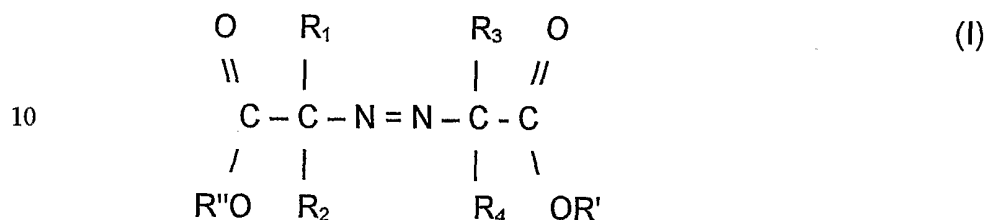
30 La chaleur instantanée maximale de polymérisation $Q_r \text{ max (W)}$, la chaleur totale (KJ), la conversion de l'acrylonitrile (ou monomères) ainsi que l'extrait sec du mélange (E-S) final pour chaque échantillon (e1, e2, e3) sont consignés dans le Tableau I.

	Qr max. (W)	Conversion (%)	Chaleur totale (kJ)	E.S. final (%)
e1	69	91,7	258	54,3
e2	54	83,0	247	52,9
e3	84	90,2	308	54,0

Tableau I

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication de polymères à base d'acrylonitrile caractérisé en ce que l'on opère en présence d'au moins un ester d'acide azocarboxylique
5 de formule (I)



dans laquelle :

- 15 R_1 , R_2 , R_3 et R_4 , identiques ou différents sont sélectionnés indépendamment dans le groupe consistant en -alkyles linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 9 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants sélectionnés parmi les substituants hydroxyl, alkoxy en C_1 à C_6 , halogène ; -
20 cycloalkyles en C_3 à C_{12} , éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants sélectionnés parmi les groupes alkyle en C_1 à C_6 , alkoxy en C_1 à C_6 , hydroxy et halogéné ;

-aralkyles éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1 à C_6 , alkoxy en C_1 à C_6 , hydroxy et halogéné ;

- 25 -aryles éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants sélectionnés parmi les groupes alkyle en C_1 à C_6 , alkoxy en C_1 à C_6 , hydroxy et halogéné ;

avec au moins une des combinaisons R_1 - R_2 et R_3 - R_4 pouvant éventuellement former un cycle aliphatique ; R'' et R' sont identiques ou
30 différents l'un de l'autre et sont sélectionnés indépendamment dans le groupe consistant en radicaux aliphatiques linéaires ou ramifiés en C_1 à C_{10} , de préférence en C_1 à C_4 .

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'ester d'acide
35 azocarboxylique est le diéthyl 2,2' - azobisisobutyrate (DEAB).

3. Procédé selon la revendication 2 caractérisé en ce que le DEAB est présent sous forme de mélange avec le diméthyl 2,2' – azobisisobutyrate (DMAB).
- 5 4. Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que le taux massique du DEAB dans le mélange est supérieur à 50%.
- 10 5. Procédé selon la revendication 3 ou 4 caractérisé en ce que le mélange contient du méthyl 2, éthyl 2' – azobisisobutyrate avec de préférence un rapport molaire COOMe/COOEt \leq 10.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que l'on opère en solution dans un solvant organique ou un mélange eau/solvant organique.
- 15 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que l'on opère en suspension.
- 20 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 caractérisé en ce que la quantité d'ester(s) d'acide(s) azocarboxyliques engagée est comprise entre 0,01 et 6% en poids par rapport au(x) monomère(s).
- 25 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 caractérisé en ce qu'à l'issue de la polymérisation, les polymères à base d'acrylonitrile sont filés en matières fibreuses.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/02611

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F220/44 C08F4/04 D01F6/18 D01F6/38

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 D01F

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 2 471 959 A (MADISON HUNT) 31 May 1949 (1949-05-31) column 1, line 1 - line 44 column 11, line 71 - line 72 column 13, line 39 - column 14, line 35 column 15, line 42 - column 16, line 7; claims 1,2,4,7; example 2 ---	1,2,6-9
X	FR 1 057 012 A (THE CHEMSTRAND CORPORATION) 4 March 1954 (1954-03-04) page 1, column 1, line 1 - page 1, column 2, line 30; claims ---	1,6-9
X	US 3 697 492 A (CHAMP ANTONY E ET AL) 10 October 1972 (1972-10-10) column 3, line 57 - line 67; claims --- -/--	1,6,8,9

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

5 December 2001

Date of mailing of the international search report

13/12/2001

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

Tarrida Torrell, J

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/02611

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 1 119 879 A (ROHM & HAAS COMPANY) 26 June 1956 (1956-06-26) page 3, column 2, line 14 -page 4, column 1, line 17 page 6, column 1, line 7 - line 19; claims ---	1,7-9
X	BE 507 378 A (THE CHEMSTRAND CORPORATION) 10 April 1953 (1953-04-10) page 1, line 1 - line 25 page 5, line 47 - line 56; claims; example 1 -----	1,7-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 01/02611

Patent document cited in search report	A	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2471959	A	31-05-1949	NONE	
FR 1057012	A	04-03-1954	BE 509761 A DE 932161 C GB 723558 A	09-02-1955
US 3697492	A	10-10-1972	NONE	
FR 1119879	A	26-06-1956	US 2869977 A BE 535867 A GB 786755 A	20-01-1959 27-11-1957
BE 507378	A		CH 326569 A CH 332046 A CH 332047 A CH 332048 A CH 332049 A GB 722523 A NL 76759 C NL 76803 C NL 76804 C NL 78338 C NL 79400 C NL 79726 C	31-12-1957 15-08-1958 15-08-1958 15-08-1958 15-08-1958 26-01-1955

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 01/02611

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE		
CIB 7	C08F220/44	C08F4/04 D01F6/18 D01F6/38
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 D01F		
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		
Categorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2 471 959 A (MADISON HUNT) 31 mai 1949 (1949-05-31) colonne 1, ligne 1 - ligne 44 colonne 11, ligne 71 - ligne 72 colonne 13, ligne 39 - colonne 14, ligne 35 colonne 15, ligne 42 - colonne 16, ligne 7; revendications 1,2,4,7; exemple 2	1,2,6-9
X	FR 1 057 012 A (THE CHEMSTRAND CORPORATION) 4 mars 1954 (1954-03-04) page 1, colonne 1, ligne 1 - page 1, colonne 2, ligne 30; revendications	1,6-9
X	US 3 697 492 A (CHAMP ANTONY E ET AL) 10 octobre 1972 (1972-10-10) colonne 3, ligne 57 - ligne 67; revendications	1,6,8,9
		-/--
<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: <ul style="list-style-type: none"> *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent *I* 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
5 décembre 2001		13/12/2001
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 Tarrida Torrell, J

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dep. de Internationale No
PCT/FR 01/02611

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 1 119 879 A (ROHM & HAAS COMPANY) 26 juin 1956 (1956-06-26) page 3, colonne 2, ligne 14 -page 4, colonne 1, ligne 17 page 6, colonne 1, ligne 7 - ligne 19; revendications ---	1,7-9
X	BE 507 378 A (THE CHEMSTRAND CORPORATION) 10 avril 1953 (1953-04-10) page 1, ligne 1 - ligne 25 page 5, ligne 47 - ligne 56; revendications; exemple 1 -----	1,7-9

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem. de Internationale No

PCT/FR 01/02611

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2471959	A	31-05-1949	AUCUN	
FR 1057012	A	04-03-1954	BE 509761 A DE 932161 C GB 723558 A	09-02-1955
US 3697492	A	10-10-1972	AUCUN	
FR 1119879	A	26-06-1956	US 2869977 A BE 535867 A GB 786755 A	20-01-1959 27-11-1957
BE 507378	A		CH 326569 A CH 332046 A CH 332047 A CH 332048 A CH 332049 A GB 722523 A NL 76759 C NL 76803 C NL 76804 C NL 78338 C NL 79400 C NL 79726 C	31-12-1957 15-08-1958 15-08-1958 15-08-1958 15-08-1958 26-01-1955