

(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  
10 septembre 2021 (10.09.2021)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2021/176174 A1**

(51) Classification internationale des brevets :

B29B 17/02 (2006.01) B29K 27/18 (2006.01)  
B29B 17/04 (2006.01) B29K 67/00 (2006.01)  
B29K 27/00 (2006.01) B29L 31/14 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2021/050350

(22) Date de dépôt international :

02 mars 2021 (02.03.2021)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

2002092 02 mars 2020 (02.03.2020) FR

(71) Déposant : SUEZ GROUPE [FR/FR] ; Tour CB21, 16,  
Place de l'Iris, 92040 Paris La Défense Cédex (FR).

(72) Inventeurs : SCHNITZLER, Jean-Luc ; 3 rue du Prieuré,  
78980 Bréval (FR). RAVERAU, Jennifer ; Apt C52, 117  
avenue Maurice Berteaux, 78500 Sartrouville (FR).

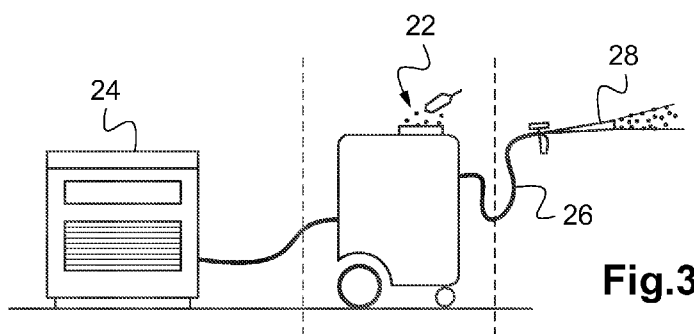
(74) Mandataire : RIPAULT, Damien et al. ; c/o FEDIT-  
LORiot, 38, avenue Hoche, 75008 Paris (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

(54) Title: PROCESS FOR SEPARATING POLYMER MATERIALS FROM AN ASSEMBLY OF ELEMENTS

(54) Titre : PROCÉDÉ DE SÉPARATION DE MATÉRIAUX POLYMÈRES D'UN ASSEMBLAGE D'ÉLÉMENTS



(57) Abstract: A process for separating polymer materials, comprising the following steps: a) a support (18) at least partially coated with a thermoplastic polymer (20) is provided, said thermoplastic polymer having a given glass transition temperature  $T_g$ ; b) the temperature of said thermoplastic polymer (20) is reduced to a temperature  $T_{inf}$  lower than said glass transition temperature  $T_g$  of said thermoplastic polymer; c) said thermoplastic polymer (20) is mechanically treated at said temperature  $T_{inf}$  in order to detach said thermoplastic polymer from said support; and d) said detached thermoplastic polymer (20) is recovered.

(57) Abrégé : Procédé de séparation de matériaux polymères comprenant les étapes suivantes: a) on fournit un support (18) revêtu au moins partiellement d'un polymère thermoplastique (20), ledit polymère thermoplastique présentant une température de transition vitreuse  $T_g$  donnée; b) on abaisse la température dudit polymère thermoplastique (20) à une température  $T_{nf}$  inférieure à ladite température de transition vitreuse  $T_g$  dudit polymère thermoplastique; c) on traite mécaniquement ledit polymère thermoplastique (20) à ladite température  $T_{nf}$  pour détacher ledit polymère thermoplastique dudit support; et, d) on récupère ledit polymère thermoplastique (20) détaché.

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée:**

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

## DESCRIPTION

### Titre de l'invention : Procédé de séparation de matériaux polymères d'un assemblage d'éléments

[0001] La présente invention se rapporte à un procédé de séparation de matériaux polymères d'éléments d'un assemblage.

[0002] Un domaine d'application envisagé est notamment celui du recyclage des modules de filtration liquide. Ceux-ci comprennent chacun, une ossature réalisée dans des premiers matériaux polymères et une membrane filtrante réalisée dans un second matériau polymère présentant une structure poreuse.

[0003] La filtration des eaux fait appel à des techniques et à des matériaux permettant de les mettre en œuvre. Ces techniques consistent essentiellement à filtrer ces eaux au moyen de membrane poreuse dont la taille des pores est fonction de l'application et des objectifs de traitement ou de performances à atteindre. Il en va en effet différemment du dessalement de l'eau, du traitement des eaux usées ou du traitement de l'eau potable. La taille des pores est par exemple de l'ordre de 20 nm. Ces membranes autorisent ainsi le passage des molécules d'eau et retiennent les particules chimiques ou biologiques en suspension de taille supérieure à la taille des pores, tels les virus et les bactéries par exemple. Ces membranes poreuses peuvent présenter des structures et morphologies variées. De manière générale, on distingue les membranes tubulaires des membranes planes.

[0004] Ces membranes sont généralement réalisées dans un matériau polymère technique à haute valeur ajoutée, par exemple le Poly(fluorure de vinylidène) ou PVDF. Le PVDF présente l'avantage de résister à une large gamme de composés chimiques et c'est une des raisons pour laquelle il est prisé pour son utilisation en tant que filtre.

[0005] Les membranes de forme tubulaire, peuvent dans certains cas revêtir un support, par exemple des fils tressés en PET. L'eau est ainsi filtrée radialement de l'extérieur vers l'intérieur de la membrane, puis elle s'écoule longitudinalement le long des fils formant support.

[0006] Ces membranes tubulaires associées aux autres éléments d'ossature, constituent ainsi des modules de filtration permettant notamment, la réalisation d'une

étape de clarification, voire de désinfection, sur des installations et procédés de traitement d'eau.

[0007] Lorsque ces modules de filtration cessent d'être efficaces, notamment à cause du colmatage irréversible, ou de la dégradation des polymères qui le constituent, ils sont inter-changés, et les modules en fin de vie ou au rebut sont alors, soit enfouis, soit incinérés, ce qui, dans le cas de polymères fluorés tel que le PVDF, dégage de l'acide fluorhydrique qu'il convient de neutraliser.

[0008] Ainsi, d'une part on dissémine dans la nature des composés plus ou moins dangereux, et d'autre part, on se prive de matériaux polymères à relativement haute valeur ajoutée, notamment dans le cas du Poly(fluorure de vinylidène), dont les coûts d'obtention sont relativement élevés.

[0009] Un problème qui se pose alors et que vise à résoudre la présente invention est de fournir un procédé bon marché et efficace qui permette de récupérer les matériaux polymères à haute valeur ajoutée d'éléments assemblés.

[0010] Dans le but de résoudre ce problème, il est proposé un procédé de séparation de matériaux polymères, comprenant les étapes suivantes : a) on fournit un support revêtu au moins partiellement d'un polymère thermoplastique, ledit polymère thermoplastique présentant une température de transition vitreuse  $T_g$  donnée ; b) on abaisse la température dudit polymère thermoplastique à une température  $T_{inf}$  inférieure à ladite température de transition vitreuse  $T_g$  dudit polymère thermoplastique ; c) on traite mécaniquement ledit polymère thermoplastique à ladite température  $T_{inf}$  pour détacher ledit polymère thermoplastique dudit support ; et, d) on récupère ledit polymère thermoplastique détaché.

[0011] Ainsi, une caractéristique de l'invention réside dans la prise en compte de la température de transition vitreuse  $T_g$  du matériau polymère, afin de porter la température du matériau polymère à une température inférieure à celle-ci avant de le soumettre à un traitement mécanique. De la sorte, le polymère devient plus cassant et il peut alors se briser plus aisément en morceau lorsqu'il est soumis au traitement mécanique. Par exemple, dans le cas d'une membrane comprenant un support tressé, notamment en PET, revêtu au moins partiellement de matériau polymère, ledit matériau polymère peut être aisément détaché du support et récupéré grâce au procédé selon l'invention, comme on l'expliquera ci-après.

[0012] Les « polymères thermoplastiques » sont bien connus de l'homme du métier. Dans la présente invention, on envisage plus particulièrement des polymères fluorés tels que le PVDF ou le PTFE, mais également du Polyethersulfone (PES) ou du polypropylène (PP).

[0013] Dans la présente invention, le « support » est généralement lui-même un matériau polymère.

[0014] Au sens de la présente invention, un « traitement mécanique » s'entend d'une interaction par contact avec le polymère afin de pouvoir le séparer de son support.

[0015] Selon un mode de mise en œuvre de l'invention particulièrement avantageux, à l'étape b), ladite température  $T_{inf}$  est inférieure à 240 K. De la sorte, on abaisse par exemple la température du polymère thermoplastique à 230 K.

[0016] Selon une première variante de réalisation, à l'étape b), on immerge ledit support revêtu dudit polymère thermoplastique dans l'azote liquide. Ainsi, le point d'ébullition de l'azote à l'état liquide étant de 77,36 K, lorsqu'on y immerge le polymère thermoplastique, sa température chute brutalement en-dessous de sa température de transition vitreuse. On observera en effet, que très peu de polymères, et en particulier ceux mis en œuvre dans les membranes de filtration, présentent une température de transition vitreuse inférieure à 150 K. Partant, le polymère devient rapidement cassant, et sans attendre qu'il atteigne la température de l'azote liquide, il peut subir un traitement mécanique après l'immersion pour pouvoir être détaché de son support. Avantageusement, la température  $T_{inf}$  est comprise entre 240 K et 100 K, de préférence entre 220 K et 195 K.

[0017] Aussi, le temps d'immersion doit permettre de faire baisser rapidement la température du polymère directement exposé à l'azote liquide, sans toutefois trop abaisser la température du matériau support si celui-ci est un matériau polymère, au risque qu'il devienne lui-même plus fragile. On observera que les polymères thermoplastiques ne présentent pas tous le même comportement lorsque leur température est inférieure à celle de leur transition vitreuse et que certains y sont plus résistants que d'autres. Outre leur nature, les polymères présentent des comportements qui varient également en fonction des additifs qu'ils contiennent et de leur procédé de mise en œuvre.

[0018] Par ailleurs, l'azote liquide est disponible à très bon marché, et par conséquent, l'étape de refroidissement est peu coûteuse.

[0019] Avantageusement, à l'étape c), on écrase ledit support revêtu dudit polymère thermoplastique pour détacher ledit polymère thermoplastique dudit support. Ainsi, en écrasant l'ensemble, polymère et support, on provoque le détachement du polymère de son support. On se place alors dans la situation précitée, où le matériau du support, lorsque c'est un polymère, ne se comporte pas de la même façon que le polymère thermoplastique pour pouvoir détacher le premier du second et séparer aisément les deux matériaux. On observera par ailleurs, que lorsque le support est réalisé en fils tressés, sa morphologie est différente de la couche poreuse en PVDF, qui le recouvre.

[0020] En effet, lors de l'écrasement, le seul polymère thermoplastique se brise au niveau de la liaison avec le support et s'en détache aisément.

[0021] Préférentiellement, à l'étape c), on écrase ledit support revêtu dudit polymère thermoplastique entre deux rouleaux. Les deux rouleaux sont en appui tangentiel selon une génératrice commune, et le support revêtu est engagé entre les deux rouleaux en rotation. Un tel mode de mise en œuvre est préféré lorsque les supports revêtus s'étendent longitudinalement, par exemple, lorsqu'il s'agit de fils revêtus du polymère thermoplastique à récupérer. Comme on l'expliquera plus en détail dans la suite de la description, une pluralité de paires de rouleaux successives peut être mise en œuvre pour détacher le matériau polymère du support.

[0022] Selon une seconde variante de réalisation, on projette de la glace carbonique contre ledit polymère thermoplastique pour simultanément, abaisser la température et traiter mécaniquement ledit polymère thermoplastique selon les étapes b) et c).

[0023] Ainsi, selon cette seconde variante, on met en œuvre de la glace carbonique, c'est-à-dire du CO<sub>2</sub> sous forme solide, typiquement sous forme de granules ou de bâtonnets dont la température de sublimation est de 195,6 K. On projette alors à grande vitesse la glace carbonique, sous forme de granules ou de bâtonnets, contre le support revêtu, ce qui procure le double avantage, de refroidir le polymère thermoplastique recouvrant le support, et au surplus de venir percuter le polymère alors refroidi avec une importante énergie cinétique, pour le détacher de son support. Dans de nombreux exemples, la glace carbonique permet d'abaisser la température du polymère thermoplastique subissant l'impact, en dessous de sa température de transition vitreuse, et partant, les impacts de la glace carbonique eux-mêmes provoquent le détachement et la séparation du polymère de son support. Ainsi, selon

ce mode de réalisation, les étapes b) et c) sont simultanées. Un autre avantage de la glace carbonique, est qu'elle ne laisse aucun résidu dans le polymère thermoplastique, puisqu'elle se transforme en dioxyde de carbone gazeux et s'échappe dans l'atmosphère lors du retour à température ambiante des matériaux.

[0024] Par exemple, la glace carbonique est projetée contre ledit polymère thermoplastique à une vitesse supérieure à  $200 \text{ m.s}^{-1}$ . Avantageusement, la vitesse des granules ou de bâtonnets est voisine de  $300 \text{ m.s}^{-1}$ , ce qui produit une grande énergie cinétique d'impact. Typiquement, la vitesse de la glace carbonique projetée est inférieure à  $340 \text{ m.s}^{-1}$ , de préférence inférieure à  $320 \text{ m.s}^{-1}$ .

[0025] Selon un mode de mise en œuvre du procédé selon l'invention, à l'étape a), on fournit un support comprenant une pluralité de tresses de fils respectivement revêtues dudit polymère thermoplastique. Les supports tressés, par exemple en PET, sont recouverts d'une couche poreuse filtrante tubulaire constituant la membrane. Ces supports recouverts constituent ainsi les fibres creuses. Lorsque la température du polymère thermoplastique est abaissée en dessous de sa température de transition vitreuse, il se fragmente aisément ensuite lorsqu'il est déformé mécaniquement, quel qu'en soit le mode.

[0026] Aussi, selon une variante d'exécution, le support comprend une pluralité de films ou de plaques multicouches.

[0027] Selon un mode préféré de mise en œuvre, à l'étape a), on fournit un support comprenant une pluralité de tresses de fils de Poly(téréphtalate d'éthylène). Et, avantageusement, ledit polymère thermoplastique qui le recouvre est le Poly(fluorure de vinylidène). On observera que ce polymère thermoplastique peut recouvrir d'autres supports filaires pour former des membranes de filtration.

[0028] De surcroît, le matériau polymère thermoplastique peut également être mis en œuvre sur des supports plans pour former des membranes de filtration.

[0029] Aussi, selon encore une autre variante d'exécution, la méthode selon l'invention est mise en œuvre pour recueillir le PVDF des « backsheet » de panneaux photovoltaïques. Une couche de PVDF vient alors recouvrir un support plan, typiquement en PET. En abaissant la température du PVDF, à une température située en dessous de sa température de transition vitreuse, on provoque son craquellement et son détachement du support en PET.

[0030] Par ailleurs, et selon un autre mode de réalisation, à l'étape a), ledit polymère thermoplastique est le Poly(difluorométhylène). Autrement dit, le polymère thermoplastique est le PTFE.

[0031] D'autres particularités et avantages de l'invention ressortiront à la lecture de la description faite ci-après de modes de réalisation particuliers de l'invention, donnés à titre indicatif mais non limitatif, en référence aux dessins annexés sur lesquels :

[Fig. 1] est une vue schématique de face d'un organe apte à être traité selon un procédé conforme à l'invention ;

[Fig. 2] est une vue schématique de détail de l'organe illustré sur la figure [Fig. 1] ;

[Fig. 3] est une vue schématique d'un dispositif permettant de mettre en œuvre le procédé selon l'invention conformément à une première variante de réalisation ;

[Fig. 4] est une vue schématique de détail du dispositif illustré sur la figure [Fig. 3] en fonctionnement ;

[Fig. 5] est un organigramme illustrant les étapes de mise en œuvre du procédé selon l'invention conformément à la première variante de réalisation ; et,

[Fig. 6] est un organigramme illustrant les étapes de mise en œuvre du procédé selon l'invention conformément à une deuxième variante de réalisation.

[0032] On décrira en détail le procédé de séparation de matériaux polymères selon l'invention appliqué au recyclage des modules de filtration. En particulier, il s'agit de modules de filtration d'eau en fin de vie, ou bien de modules de filtration défectueux destinés à être mis au rebut.

[0033] Les modules ici pris en exemple, dont un exemplaire 10 est représenté sur la figure [Fig. 1], comprennent chacun des faisceaux 12 de fibres creuses 15 que l'on décrira en détail ci-après. Les faisceaux 12 s'étendent longitudinalement en parallèle entre deux têtes, l'une supérieure 14, l'autre inférieure 16, sur une longueur comprise entre 1,50 m et 3 m, par exemple 2 m.

[0034] La figure [Fig. 2] montre en coupe droite l'une des fibres creuses 15. Elle comprend une tresse 18 de fils en Poly(téréphtalate d'éthylène), communément dénommé PET selon son code ISO. La tresse de fils 18 est recouverte d'une couche tubulaire 20 en Poly(fluorure de vinylidène) ou PVDF, laquelle couche tubulaire 20

forme une membrane poreuse et filtrante. On observera que la couche tubulaire 20 et la tresse de fils 18 sont plus ou moins interpénétrées l'une dans l'autre.

[0035] Le diamètre  $\underline{d}$  de la tresse de fils 18 est de l'ordre de 2 mm tandis que l'épaisseur  $\underline{e}$  de la couche tubulaire 20 est de l'ordre de la dizaine de micromètres.

[0036] Les extrémités des fibres creuses 15 incluant le support 18 et la couche tubulaire 20 formant membrane, sont respectivement en prise dans les têtes supérieure 14 et inférieure 16, et sont reliées de manière étanche à des collecteurs non représentés.

[0037] Aussi, les têtes 14, 16 comprennent différents matériaux polymères, et notamment de l'acrylonitrile butadiène styrène, ou ABS, du polyuréthane ou de l'éthylène-acétate de vinyle, ou EVA, ou bien encore du PVC ou de l'époxy.

[0038] Parmi tous les polymères précités, il en est un, le PVDF, qui présente un intérêt tout particulier, même s'il ne représente qu'un faible pourcentage de la masse totale du module, par exemple compris entre 5 % et 15 %, et qu'il convient de pouvoir séparer des autres matériaux polymères pour le récupérer. Les fibres représentent par exemple entre 40 % et 50 % du poids du module et le complément à 100 % correspond aux matériaux des deux têtes.

[0039] On observera que le PVDF est un polymère thermoplastique semi-cristallin dont la température de transition vitreuse  $T_g$  est de 233 K. Et l'un des mérites de l'invention est d'avoir imaginé abaisser la température du PVDF des modules de filtration pour mieux l'en détacher et ainsi le récupérer. Car en effet, lorsqu'un polymère thermoplastique est porté à une température inférieure à celle de sa transition vitreuse, il est généralement rendu plus fragile et cassant de sorte qu'il se brise aisément. Et en l'espèce, c'est bien le cas du PVDF comme on va l'illustrer dans les exemples ci-après.

[0040] Selon un premier mode de mise en œuvre du procédé conforme à l'invention, on projette de la glace carbonique contre les faisceaux 12 de fibres creuses 15 et par conséquent, directement contre la couche tubulaire 20 en PVDF. La glace carbonique présente en effet une température de sublimation de 195,6 K.

[0041] Pour ce faire, on fait usage d'un dispositif de projection adapté tel que représenté sur la figure [Fig. 3]. Il comprend un réservoir de glace carbonique 22 à l'intérieur duquel on vient stocker la glace carbonique sous forme de bâtonnets d'un diamètre de 3 mm par exemple. Le réservoir se termine par un fond conique, et un

mécanisme doseur vient délivrer les bâtonnets de glace dans un flux d'air comprimé alimenté par un compresseur 24. Le flux d'air comprimé ainsi chargé de glace carbonique est guidé à travers un conduit de projection 26 terminé par une buse de projection 28.

[0042] Ainsi par exemple, sous une pression d'air dans la buse de 5 bar, et un débit voisin de 3 m<sup>3</sup>/h, les bâtonnets de glace carbonique atteignent en sortie de buse 28 une vitesse de 300 m/s.

[0043] On se référera en surplus à l'organigramme de la figure [Fig. 5] pour décrire les différentes étapes dudit premier mode de mise en œuvre.

[0044] Ainsi, selon une première étape de préparation 30 du module tel que représenté sur la figure [Fig. 1], on maintient les deux têtes parallèlement entre elles dans un même plan sensiblement horizontal de manière à étendre les faisceaux 12 de fibres creuses 15 en chaîne au-dessus d'un bac de récupération.

[0045] Ensuite, dans une double étape de refroidissement et de traitement 32, on applique et on maintient la buse de projection 28 par le dessus vers les faisceaux de fibres creuses et on la maintient sensiblement perpendiculairement au faisceau à une distance comprise entre 20 cm et 50 cm par exemple. On procède alors par balayages successifs d'une tête 14 à l'autre 16 de manière à couvrir toute la surface définie par les faisceaux en chaîne.

[0046] Selon un autre mode opératoire, on étend les faisceaux de fibres creuses selon une direction verticale. Et de la même façon, on applique et on maintient la buse de projection 28 perpendiculairement aux faisceaux.

[0047] De la sorte, dans une première phase la glace carbonique projetée contre les fibres creuses 15 concourt à abaisser la température du matériau polymère de la membrane. On considère qu'après quelques secondes d'impact, le matériau polymère atteint une température  $T_{inf}$  située en dessous de sa température de transition vitreuse, par exemple 220 K. Partant, il devient fragile et cassant. Puis, après ces quelques secondes, la glace carbonique sous forme de bâtonnets projetés à 300 m/s contre le matériau polymère des membranes joue un rôle mécanique et provoque ainsi l'éclatement de la couche tubulaire en PVDF 20 de la membrane, comme illustré sur la figure [Fig. 4] et au surplus, la détache des tresses de fils 18. La figure [Fig. 4] montre partiellement la buse 28 de laquelle s'échappe des bâtonnets 34 de glace carbonique qui viennent percuter le matériau polymère de la

membrane 36 recouvrant une tresse de fils 38. Le matériau polymère de la couche tubulaire en PVDF de la membrane 36 se brise et se détache en copeaux 40. De la sorte, le matériau polymère des membranes, sous forme de copeaux 40, s'achemine à travers les faisceaux de fibres creuses 15 dans le bac de récupération situé en dessous.

[0048] On observera que le flux de bâtonnets 34 de glace carbonique est suffisamment puissant pour atteindre toutes les fibres creuses 15 dans l'épaisseur des faisceaux. Au surplus, après avoir balayé toute la surface des faisceaux de fibres creuses 15 du module 10, on procède au retournement de ce dernier de manière à pouvoir balayer de la même façon la surface opposée.

[0049] Selon une autre variante de réalisation, on met en œuvre des buses de projection simultanément contre les deux surfaces opposées dudit module 10. Aussi, une telle variante de réalisation est aisément mise en œuvre lorsque l'on étend le faisceau de fibres creuses selon une direction verticale.

[0050] De la sorte, toutes les tresses de fils 18 des faisceaux 12 de fibres creuses 15 du module sont débarrassées de leur couche tubulaire en PVDF 20 qui se retrouve en copeaux dans le bac de récupération.

[0051] Dans une ultime étape 42, on récupère les copeaux du matériau polymère dans le bac de récupération pour pouvoir le reconditionner en polymère utilisable.

[0052] On observera que le bac de récupération contient également des impuretés organiques et inorganiques, en particulier de la terre et du sable, lesquels adhéraient inévitablement aux membranes tubulaires. Néanmoins, ils se détachent aisément des membranes lors de l'impact de la glace carbonique. Et au surplus, ces impuretés et ces copeaux de matériau polymère sont aisément séparables ensuite.

[0053] Par ailleurs, un tel procédé de séparation peut aisément être automatisé, soit au moyen d'un robot équipé d'un bras mobile supportant la buse, soit au moyen de tables mobiles et de buses maintenues sensiblement perpendiculairement auxdites tables mobiles, en position fixe.

[0054] Selon un deuxième mode de mise en œuvre du procédé conforme à l'invention, on procède à l'abaissement de la température du PVDF de la couche tubulaire formant membrane et à son traitement mécanique en deux étapes successives. Ainsi, selon une étape initiale de préparation 44, référencée sur l'organigramme de la figure [Fig. 6], on démembre le module 10 tel que représenté

sur la figure [Fig. 1] de manière à détacher les faisceaux 12 de fibres creuses 15 des deux têtes 14, 16. Autrement dit, on sépare des fibres creuses 15 du reste du module 10.

[0055] Ensuite, dans une étape d'immersion 46, on immerge les faisceaux de fils de fibres revêtus dans de l'azote liquide. La température d'ébullition de l'azote liquide est de 77,36 K. Conséquemment, le PVDF atteint rapidement, après quelques secondes d'immersion, une température située en dessous de celle de sa transition vitreuse, par exemple 210 K. Et partant, il devient fragile et friable.

[0056] Selon une étape de traitement mécanique 48, on entraîne alors les faisceaux de fils revêtus, selon la direction longitudinale des fils, à travers une paire de rouleaux. Un bac de récupération est installé sous la paire de rouleaux. La paire de rouleaux comporte deux rouleaux en appui tangentiel l'un contre l'autre selon une génératrice commune. Les rouleaux sont initialement en contact l'un contre l'autre et ils s'écartent sensiblement l'un de l'autre au passage des fibres creuses des faisceaux en maintenant une pression d'appui sur ces fibres. Les rouleaux sont entraînés en rotation en sens inverse l'un de l'autre de manière à entraîner les fibres creuses des faisceaux en translation à mesure qu'ils les écrasent. Grâce à la paire de rouleaux que traversent les fils des faisceaux, la membrane tubulaire des tresses de fils support éclate et se détache des tresses. Les fragments du matériau polymère s'acheminent alors par gravité dans le bac de récupération. On récupère ainsi dans une ultime étape 50, tout comme dans le premier mode de mise en œuvre, les fragments du polymère afin de pouvoir le reconditionner.

[0057] Selon une autre variante de réalisation, on installe en aval de la paire de rouleaux, des organes de raclage ou de grattage, permettant de mieux désolidariser les fragments de membrane tubulaire des tresses de fils.

...

## REVENDEICATION

**[Revendication 1]** Procédé de séparation de matériaux polymères, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- a) on fournit un support (18) revêtu au moins partiellement d'un polymère thermoplastique (20), ledit polymère thermoplastique présentant une température de transition vitreuse  $T_g$  donnée ;
- b) on abaisse la température dudit polymère thermoplastique (20) à une température  $T_{inf}$  inférieure à ladite température de transition vitreuse  $T_g$  dudit polymère thermoplastique ;
- c) on traite mécaniquement ledit polymère thermoplastique à ladite température  $T_{inf}$  pour détacher ledit polymère thermoplastique dudit support ; et,
- d) on récupère ledit polymère thermoplastique (20) détaché.

**[Revendication 2]** Procédé de séparation selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'à l'étape b), ladite température  $T_{inf}$  est inférieure à 240 K.

**[Revendication 3]** Procédé de séparation selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'à l'étape b), on immerge ledit support (18) revêtu dudit polymère thermoplastique (20) dans l'azote liquide.

**[Revendication 4]** Procédé de séparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'à l'étape c), on écrase ledit support (18) revêtu dudit polymère thermoplastique (20) pour détacher ledit polymère thermoplastique (20) dudit support (18).

**[Revendication 5]** Procédé de séparation selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'à l'étape c), on écrase ledit support (18) revêtu dudit polymère thermoplastique (20) entre deux rouleaux.

**[Revendication 6]** Procédé de séparation selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on projette de la glace carbonique contre ledit polymère thermoplastique (20) pour simultanément, abaisser la température et traiter mécaniquement ledit polymère thermoplastique (20) selon les étapes b) et c).

**[Revendication 7]** Procédé de séparation selon la revendication 6, caractérisé en ce que ladite glace carbonique est projetée contre ledit polymère thermoplastique (20) à une vitesse supérieure à  $200 \text{ m.s}^{-1}$ .

**[Revendication 8]** Procédé de séparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'à l'étape a), on fournit un support (18) comprenant une pluralité de tresses de fils respectivement revêtues dudit polymère thermoplastique (20).

**[Revendication 9]** Procédé de séparation selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'à l'étape a), on fournit un support (18) comprenant une pluralité de tresses de fils de Poly(téréphtalate d'éthylène).

**[Revendication 10]** Procédé de séparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'à l'étape a), ledit polymère thermoplastique (20) est le Poly(fluorure de vinylidène).

**[Revendication 11]** Procédé de séparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'à l'étape a), ledit polymère thermoplastique (20) est le Poly(difluorométhylène).

...

...

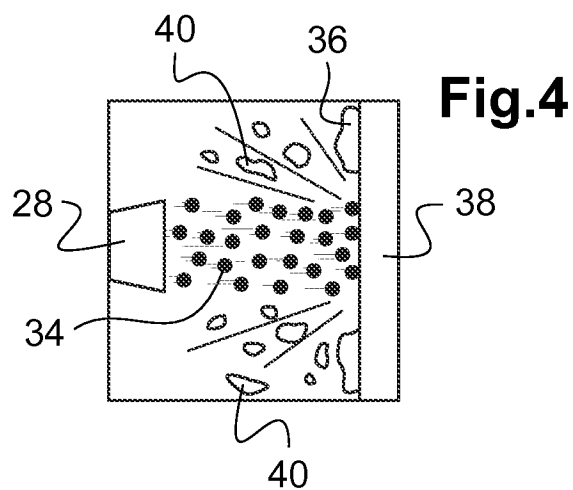
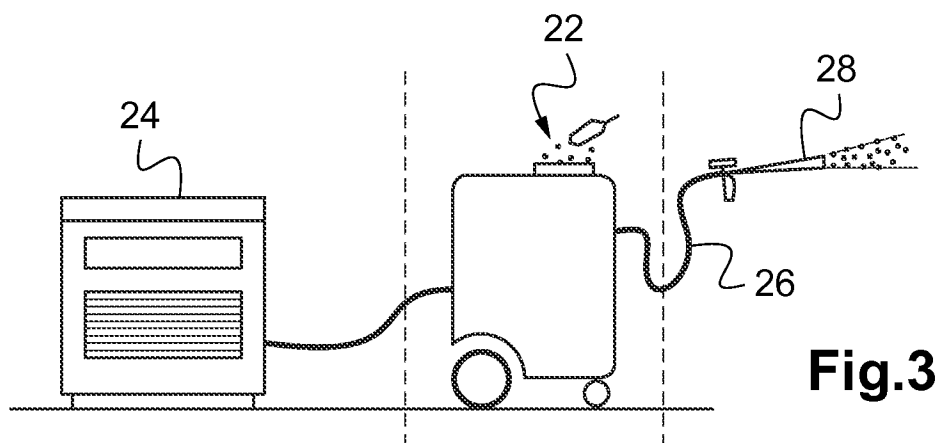
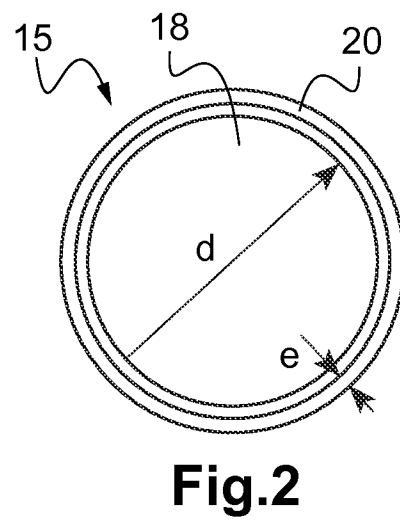
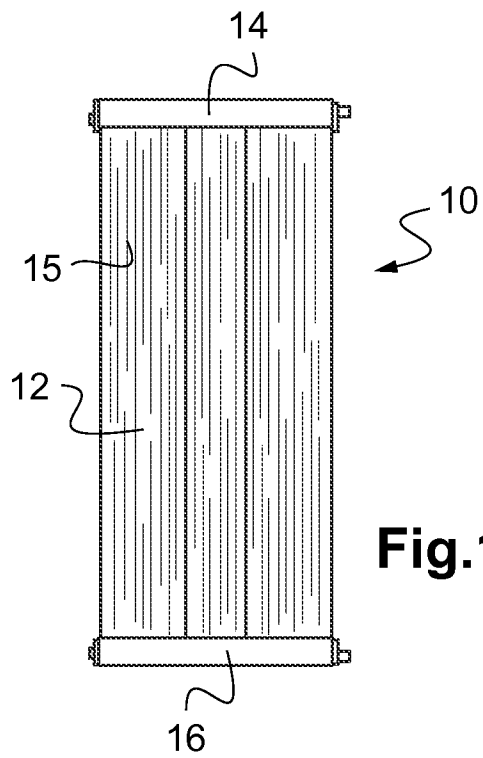


**Fig.5**

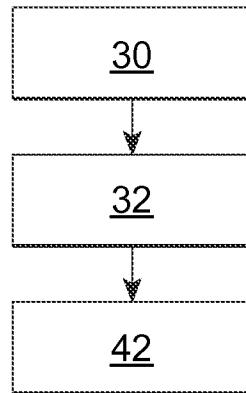
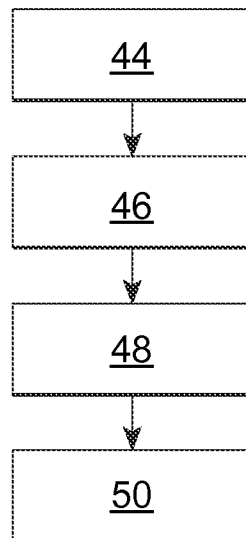


**Fig.6**



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/FR2021/050350****A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

**B29B 17/02**(2006.01)i; **B29B 17/04**(2006.01)n; **B29K 27/00**(2006.01)n; **B29K 27/18**(2006.01)n; **B29K 67/00**(2006.01)n;  
**B29L 31/14**(2006.01)n

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)

B29B; B29K; B29L; C08J; B01D

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                        | Relevant to claim No. |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | EP 2362821 A1 (HAYDALE LTD [GB]; DESSO GROUP BV [NL]) 07 September 2011 (2011-09-07)<br>claims 1-14<br>paragraphs [0003], [0019], [0032], [0035], [0055] - [0059]                         | 1-11                  |
| X         | WO 0151266 A1 (MESSER GRIESHEIM GMBH [DE]; ARNOLD JUERGEN [DE] ET AL.) 19 July 2001 (2001-07-19)<br>claims 1-9<br>see the example                                                         | 1-3,6,7<br>4,5,8-11   |
| X         | US 4483488 A (LUFF BRUCE A [US] ET AL) 20 November 1984 (1984-11-20)<br>claims 1-5<br>column 1, line 12 - line 31<br>column 2, line 12 - line 28<br>column 2, line 59 - column 3, line 23 | 1-4,8-11<br>6,7       |
| X         | CN 108312388 A (BEIJING STARGROUP TECH CO LTD) 24 July 2018 (2018-07-24)<br>claims 1-10<br>paragraphs [0035] - [0042]                                                                     | 1-5,8-11<br>6,7       |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family 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 application or patent 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

**09 June 2021**

Date of mailing of the international search report

**21 June 2021**

Name and mailing address of the ISA/EP

**European Patent Office**  
**p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk**  
**Netherlands**

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

**Dossin, Maxime**

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/FR2021/050350****C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                         | Relevant to claim No. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X<br>A    | US 2004112994 A1 (TUCKER J DAVID [US] ET AL) 17 June 2004 (2004-06-17)<br>claims 1-33<br>paragraphs [0003], [0024], [0031] | 1-5,8-11<br>6,7       |
| X<br>A    | NL 9100610 A (MEFAG FINANZ AG) 18 May 1992 (1992-05-18)<br>claims 1-30<br>figures 1-6                                      | 1-5,8<br>6,7,9-11     |
| X<br>A    | FR 2050752 A5 (AIR LIQUIDE) 02 April 1971 (1971-04-02)<br>figure 1<br>page 2, line 8 - line 33                             | 1-5<br>6-11           |
| A         | CN 103752190 A (UNIV JIANGNAN) 30 April 2014 (2014-04-30)<br>claims 1-8                                                    | 1-11                  |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/FR2021/050350**

| Patent document<br>cited in search report |            |    | Publication date<br>(day/month/year) | Patent family member(s) |            |    | Publication date<br>(day/month/year) |
|-------------------------------------------|------------|----|--------------------------------------|-------------------------|------------|----|--------------------------------------|
| EP                                        | 2362821    | A1 | 07 September 2011                    | CN                      | 102232013  | A  | 02 November 2011                     |
|                                           |            |    |                                      | EP                      | 2362821    | A1 | 07 September 2011                    |
|                                           |            |    |                                      | NL                      | 1036363    | C2 | 05 April 2011                        |
|                                           |            |    |                                      | US                      | 2011288188 | A1 | 24 November 2011                     |
|                                           |            |    |                                      | WO                      | 2010052478 | A1 | 14 May 2010                          |
| WO                                        | 0151266    | A1 | 19 July 2001                         | AU                      | 2513501    | A  | 24 July 2001                         |
|                                           |            |    |                                      | DE                      | 10000566   | A1 | 26 July 2001                         |
|                                           |            |    |                                      | EP                      | 1252004    | A1 | 30 October 2002                      |
|                                           |            |    |                                      | WO                      | 0151266    | A1 | 19 July 2001                         |
| US                                        | 4483488    | A  | 20 November 1984                     | NONE                    |            |    |                                      |
| CN                                        | 108312388  | A  | 24 July 2018                         | NONE                    |            |    |                                      |
| US                                        | 2004112994 | A1 | 17 June 2004                         | MX                      | PA03009610 | A  | 29 June 2004                         |
|                                           |            |    |                                      | US                      | 2004112994 | A1 | 17 June 2004                         |
| NL                                        | 9100610    | A  | 18 May 1992                          | BE                      | 1004619    | A3 | 22 December 1992                     |
|                                           |            |    |                                      | NL                      | 9100610    | A  | 18 May 1992                          |
| FR                                        | 2050752    | A5 | 02 April 1971                        | BE                      | 752347     | A  | 22 December 1970                     |
|                                           |            |    |                                      | ES                      | 380935     | A1 | 01 April 1973                        |
|                                           |            |    |                                      | FR                      | 2050752    | A5 | 02 April 1971                        |
|                                           |            |    |                                      | NL                      | 7009054    | A  | 29 December 1970                     |
| CN                                        | 103752190  | A  | 30 April 2014                        | NONE                    |            |    |                                      |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2021/050350

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                             |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b><br>INV. B29B17/02<br>ADD. B29B17/04      B29K27/00      B29K27/18      B29K67/00      B29L31/14                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                             |
| Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                             |
| <b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b><br>Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)<br>B29B B29K B29L C08J B01D                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                             |
| 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 cela est réalisable, termes de recherche utilisés)<br>EPO-Internal, WPI Data                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                             |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                             |
| Catégorie*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents                                                                             | no. des revendications visées                                                                                                               |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | EP 2 362 821 A1 (HAYDALE LTD [GB]; DESSO GROUP BV [NL])<br>7 septembre 2011 (2011-09-07)<br>revendications 1-14<br>alinéas [0003], [0019], [0032], [0035], [0055] - [0059] | 1-11                                                                                                                                        |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | WO 01/51266 A1 (MESSER GRIESHEIM GMBH [DE]; ARNOLD JUERGEN [DE] ET AL.)<br>19 juillet 2001 (2001-07-19)<br>revendications 1-9<br>voir l'exemple                            | 1-3,6,7                                                                                                                                     |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | -----<br>-/--                                                                                                                                                              | 4,5,8-11                                                                                                                                    |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <span><input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents</span> <span><input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</span> </div>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                             |
| <div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Catégories spéciales de documents cités:</p> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div> |                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                             |
| Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée<br><br><div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">9 juin 2021</div>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                            | Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale<br><br><div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">21/06/2021</div> |
| Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale<br>Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                            | Fonctionnaire autorisé<br><br><div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Dossin, Maxime</div>                                       |

| 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                                               | US 4 483 488 A (LUFF BRUCE A [US] ET AL)<br>20 novembre 1984 (1984-11-20)                                                                    | 1-4,8-11                      |
| A                                               | revendications 1-5<br>colonne 1, ligne 12 - ligne 31<br>colonne 2, ligne 12 - ligne 28<br>colonne 2, ligne 59 - colonne 3, ligne 23<br>----- | 6,7                           |
| X                                               | CN 108 312 388 A (BEIJING STARGROUP TECH<br>CO LTD) 24 juillet 2018 (2018-07-24)                                                             | 1-5,8-11                      |
| A                                               | revendications 1-10<br>alinéas [0035] - [0042]<br>-----                                                                                      | 6,7                           |
| X                                               | US 2004/112994 A1 (TUCKER J DAVID [US] ET<br>AL) 17 juin 2004 (2004-06-17)                                                                   | 1-5,8-11                      |
| A                                               | revendications 1-33<br>alinéas [0003], [0024], [0031]<br>-----                                                                               | 6,7                           |
| X                                               | NL 9 100 610 A (MEFAG FINANZ AG)<br>18 mai 1992 (1992-05-18)                                                                                 | 1-5,8                         |
| A                                               | revendications 1-30<br>figures 1-6<br>-----                                                                                                  | 6,7,9-11                      |
| X                                               | FR 2 050 752 A5 (AIR LIQUIDE)<br>2 avril 1971 (1971-04-02)                                                                                   | 1-5                           |
| A                                               | figure 1<br>page 2, ligne 8 - ligne 33<br>-----                                                                                              | 6-11                          |
| A                                               | CN 103 752 190 A (UNIV JIANGNAN)<br>30 avril 2014 (2014-04-30)                                                                               | 1-11                          |
|                                                 | revendications 1-8<br>-----                                                                                                                  |                               |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2021/050350

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche |    | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|-------------------------------------------------|----|------------------------|-----------------------------------------|------------------------|
| EP 2362821                                      | A1 | 07-09-2011             | CN 102232013 A                          | 02-11-2011             |
|                                                 |    |                        | EP 2362821 A1                           | 07-09-2011             |
|                                                 |    |                        | NL 1036363 C2                           | 05-04-2011             |
|                                                 |    |                        | US 2011288188 A1                        | 24-11-2011             |
|                                                 |    |                        | WO 2010052478 A1                        | 14-05-2010             |
| -----                                           |    |                        |                                         |                        |
| WO 0151266                                      | A1 | 19-07-2001             | AU 2513501 A                            | 24-07-2001             |
|                                                 |    |                        | DE 10000566 A1                          | 26-07-2001             |
|                                                 |    |                        | EP 1252004 A1                           | 30-10-2002             |
|                                                 |    |                        | WO 0151266 A1                           | 19-07-2001             |
| -----                                           |    |                        |                                         |                        |
| US 4483488                                      | A  | 20-11-1984             | AUCUN                                   |                        |
| -----                                           |    |                        |                                         |                        |
| CN 108312388                                    | A  | 24-07-2018             | AUCUN                                   |                        |
| -----                                           |    |                        |                                         |                        |
| US 2004112994                                   | A1 | 17-06-2004             | MX PA03009610 A                         | 29-06-2004             |
|                                                 |    |                        | US 2004112994 A1                        | 17-06-2004             |
| -----                                           |    |                        |                                         |                        |
| NL 9100610                                      | A  | 18-05-1992             | BE 1004619 A3                           | 22-12-1992             |
|                                                 |    |                        | NL 9100610 A                            | 18-05-1992             |
| -----                                           |    |                        |                                         |                        |
| FR 2050752                                      | A5 | 02-04-1971             | BE 752347 A                             | 22-12-1970             |
|                                                 |    |                        | ES 380935 A1                            | 01-04-1973             |
|                                                 |    |                        | FR 2050752 A5                           | 02-04-1971             |
|                                                 |    |                        | NL 7009054 A                            | 29-12-1970             |
| -----                                           |    |                        |                                         |                        |
| CN 103752190                                    | A  | 30-04-2014             | AUCUN                                   |                        |
| -----                                           |    |                        |                                         |                        |