

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale
WO 2015/028752 A1

(43) Date de la publication internationale
5 mars 2015 (05.03.2015)

(51) Classification internationale des brevets :
C08F 214/22 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2014/052134

(22) Date de dépôt international :
28 août 2014 (28.08.2014)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1358300 30 août 2013 (30.08.2013) FR

(71) Déposants : ARKEMA FRANCE [FR/FR]; 420, rue d'Estienne d'Orves, F-92700 Colombes (FR). CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3, rue Michel Ange, F-75016 Paris (FR). ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE CHIMIE DE MONTPELLIER [FR/FR]; 8, rue de l'Ecole Normale, F-34296 Montpellier Cedex 5 (FR). UNIVERSITE DE MONTPELLIER II, SCIENCES ET TECHNIQUES [FR/FR]; 2, place Eugène Bataillon, F-34095 Montpellier Cedex 5 (FR).

(72) Inventeurs : LANNUZEL, Thierry; 6 Impasse MIL-LION, F-69100 Villeurbanne (FR). AMEDURI, Bruno; 26 rue Louis Roumieux, F-34000 Montpellier (FR).

(74) Mandataire : ALBANI, Dalila; Arkema France, 420, rue d'Estienne d'Orves, F-92705 Colombes Cedex (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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 (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))

(54) Title : VINYLIDENE POLYFLUORIDE-DERIVED COPOLYMERS

(54) Titre : COPOLYMÈRES DÉRIVÉS DU POLYFLUORURE DE VINYLIDÈNE

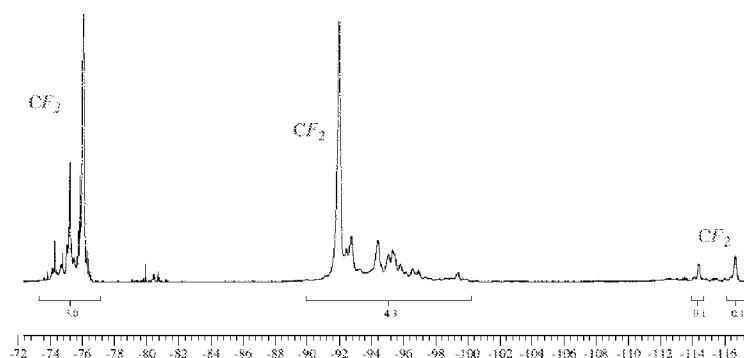


Fig. 1

(57) Abstract : The invention relates to P(VDF-co-1233xf) copolymers, a method for the production thereof, and the use thereof in various applications.

(57) Abrégé : L'invention concerne des copolymères P(VDF-co-1233xf), leur procédé de préparation, et les utilisations de ceux-ci dans diverses applications.



WO 2015/028752 A1

COPOLYMERES DERIVES DU POLYFLUORURE DE VINYLIDENE

DOMAINE DE L'INVENTION

- 5 La présente invention concerne des copolymères P(VDF-co-1233xf), leur procédé de préparation, et les utilisations de ceux-ci dans diverses applications.

ARRIERE-PLAN TECHNIQUE

- 10 Le polyfluorure de vinylidène (PVDF) est un polymère thermoplastique largement utilisé, par exemple dans l'industrie chimique et dans l'extraction pétrolière, du fait de ses hautes qualités et performances en termes de résistance chimique, de propriétés mécaniques, et de température maximale d'utilisation. Cependant, dans des conditions extrêmes d'utilisation, il peut
15 présenter un manque de souplesse et/ou une température de fragilisation trop élevée.

- Il est connu de modifier la chaîne PVDF constituée de motifs fluorure de vinylidène (VDF ou VF₂) par une oléfine copolymérisable avec celui-ci qui confère au copolymère résultant des propriétés améliorées de souplesse
20 et/ou de propriétés mécaniques à froid. De nombreux comonomères ont été proposés à ce jour. Le plus couramment utilisé est l'hexafluoropropène (HFP). Celui-ci permet de réduire la cristallinité du PVDF, et d'augmenter ainsi sa souplesse, grâce aux groupements CF₃ encombrants apportés par l'HFP. Toutefois, en parallèle, la température de transition vitreuse du
25 polymère augmente sensiblement, rendant le polymère plus fragile à basse température. La résistance à froid du copolymère P(VDF-co-HFP) peut donc être insuffisante pour certaines applications, par exemple dans l'extraction pétrolière off-shore profonde.

- Il existe donc un besoin de mettre au point des polymères dérivés du
30 PVDF permettant à la fois d'obtenir une souplesse améliorée par rapport au PVDF et une meilleure résistance au froid.

RESUME DE L'INVENTION

35

 L'invention concerne en premier lieu un copolymère du fluorure de vinylidène avec le 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène (noté 1233xf).

La proportion molaire de motifs issus du monomère 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène varie de 1 à 70 %, de préférence de 2 à 60 %, de manière plus particulièrement préférée de 3 à 50 %, ou de 5 à 40 %, ou de 10 à 30 %.

Les copolymères P(VDF-co-1233xf) présentent une masse molaire
5 moyenne en nombre supérieure ou égale à 30.000, de préférence à 40.000, ou à 50.000, ou à 75.000, ou à 100.000.

L'invention a également pour objet un procédé de préparation d'un copolymère P(VDF-co-1233xf) comprenant la copolymérisation de monomères de fluorure de vinylidène avec des monomères de 2-chloro-
10 3,3,3-trifluoropropène.

Selon un mode de réalisation, la proportion molaire des monomères de 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène par rapport à la somme des monomères de fluorure de vinylidène et de 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène est de 1 à 70 %, de préférence de 2 à 60 %, de manière plus particulièrement préférée de
15 3 à 50 %, ou de 5 à 40 %, ou de 10 à 30 %.

La présente invention permet de surmonter les inconvénients de l'état de la technique. Elle fournit plus particulièrement des polymères dérivés du PVDF permettant à la fois d'obtenir une souplesse améliorée par rapport au PVDF et une meilleure résistance au froid.

Cela est accompli grâce à l'utilisation du 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène comme comonomère du VDF. Les copolymères P(VDF-co-1233xf) ainsi obtenus présentent avantageusement une cristallinité moindre que le PVDF, une température de fusion plus faible et une moindre rigidité. Par ailleurs, la température de transition vitreuse de ces copolymères est
20
25 avantageusement inférieure à celle du PVDF, offrant ainsi une résistance au froid améliorée.

BREVE DESCRIPTION DES FIGURES

La **figure 1** représente un spectre de RMN ¹⁹F du copolymère selon
30 l'invention dans l'acétone-d₆ (20°C, 400 MHz).

DESCRIPTION DE MODES DE REALISATION DE L'INVENTION

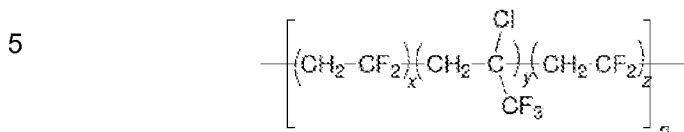
L'invention est maintenant décrite plus en détail et de façon non limitative dans la description qui suit.

35 Sauf mention contraire, les pourcentages indiqués sont des pourcentages molaires.

L'invention prévoit de copolymériser le VDF avec le 1233xf pour obtenir un copolymère P(VDF-co-1233xf). De préférence, aucun autre

monomère n'est ajouté, c'est-à-dire que le copolymère comporte uniquement des motifs issus des monomères VDF et 1233xf.

Le copolymère selon l'invention a pour formule générale :



10 dans laquelle x, y, z et n sont des nombres entiers, les différents x, y et z étant indépendants les uns des autres et pouvant valoir zéro.

La réaction de polymérisation peut être conventionnelle, c'est-à-dire être mise en œuvre sans agent de transfert de chaîne ; ou il peut s'agir d'une polymérisation radicalaire contrôlée, c'est-à-dire mise en œuvre avec un agent de transfert de chaîne.

15 Par « *agent de transfert de chaîne* » on entend une substance capable de causer un transfert de chaîne dans la réaction de polymérisation. Un transfert de chaîne est un transfert du radical réactif à l'extrémité de la chaîne polymère croissante à une autre molécule. Les composés xanthates, iodés ou boranes sont des exemples d'agents de transfert de chaîne. On
20 peut faire référence à l'ouvrage d'Améduri et Boutevin intitulé *Well Architected Fluoropolymers: synthesis, properties and Applications*, publié par Elsevier, Amsterdam (2004).

La réaction de polymérisation conventionnelle permet notamment d'obtenir des indices de polymolécularité plus larges que la polymérisation
25 radicalaire contrôlée.

La réaction de polymérisation est effectuée en présence d'un amorceur radicalaire. Celui-ci peut être par exemple le peroxyphthalate de tert-butyle (ou TBPPI), le peroxyphthalate de tert-amyle, le bis (4-tert-butyl cyclohexyl) peroxydicarbonate, les persulfates de sodium, d'ammonium ou
30 de potassium, le peroxyde de benzoyle, l'hydroxy peroxyde de tert-butyle, le peroxyde de tert-butyle ou le 2,5-bis(tert-butylperoxy)-2,5-diméthylhexane.

La réaction est effectuée dans un solvant, qui est par exemple choisi parmi le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, l'acétonitrile, la méthyléthylcétone, le diméthyl carbonate, le 2,2,2-trifluoroéthanol, l'hexafluoroisopropanol,
35 l'acétate de méthyle, l'acétate d'éthyle, la cyclohexanone, et les mélanges de ceux-ci. Elle peut également être effectuée selon tous les procédés connus et communément mis en œuvre pour la polymérisation radicalaire des

oléfines fluorés, notamment en dispersion dans l'eau selon un procédé en émulsion ou en suspension, ou encore en micro-suspension.

La réaction est de préférence effectuée à une température de 10 à 200°C, de préférence de 35 à 170°C, et à une pression de 10 à 120 bar, de préférence de 20 à 80 bar. Le choix de la température optimale dépend de l'amorceur qui est utilisé. Généralement, la réaction est mise en œuvre pendant au moins 6 heures, à une température à laquelle le temps de demi-vie de l'amorceur est de 1 à 3 heures environ.

Une température de réaction comprise entre 60 et 90°C, de préférence entre 70 et 80°C, et plus particulièrement entre 72 et 76°C est appropriée dans certains modes de réalisation.

La proportion molaire des monomères 1233xf dans le mélange réactionnel 1233xf + VDF peut valoir : de 0,1 à 5 % ; ou de 5 à 10 % ; ou de 10 à 15 % ; ou de 15 à 20 % ; ou de 20 à 25 % ; ou de 25 à 30 % ; ou de 30 à 35 % ; ou de 35 à 40 % ; ou de 40 à 45 % ; ou de 45 à 50 % ; ou de 50 à 55 % ; ou de 55 à 60 % ; ou de 60 à 65 % ; ou de 65 à 70 % ; ou de 70 à 75 % ; ou de 75 à 80 % ; ou de 80 à 85 % ; ou de 85 à 90 % ; ou de 90 à 95 % ; ou de 95 à 99,9 %.

La proportion molaire des motifs issus des monomères 1233xf dans le copolymère selon l'invention peut valoir : de 0,1 à 5 % ; ou de 5 à 10 % ; ou de 10 à 15 % ; ou de 15 à 20 % ; ou de 20 à 25 % ; ou de 25 à 30 % ; ou de 30 à 35 % ; ou de 35 à 40 % ; ou de 40 à 45 % ; ou de 45 à 50 % ; ou de 50 à 55 % ; ou de 55 à 60 % ; ou de 60 à 65 % ; ou de 65 à 70 % ; ou de 70 à 75 % ; ou de 75 à 80 % ; ou de 80 à 85 % ; ou de 85 à 90 % ; ou de 90 à 95 % ; ou de 95 à 99,9 %.

La masse molaire moyenne en nombre du copolymère obtenu est avantageusement supérieure ou égale à 30.000, de préférence à 40.000, ou à 50.000, ou à 75.000, ou à 100.000. Plus la masse molaire est élevée, meilleures sont les propriétés des matériaux obtenus.

L'indice de polymolécularité du copolymère obtenu est de préférence de 1,4 à 3,5 plus préférentiellement de 1,5 à 2,5.

Les copolymères selon l'invention permettent de fabriquer tous types de tuyaux de transport de produits gazeux ou liquides. Selon un mode de réalisation, ces tuyaux assurent le transport de produits de synthèse, notamment pour le transport d'hydrogène, d'oxygène, de vapeur d'eau, de monoxyde de carbone, d'ammoniac, de fluorure d'hydrogène, d'acide chlorhydrique, de sulfure d'hydrogène, de tout gaz issu du craquage des hydrocarbures, ou de mélanges de ceux-ci. Selon un mode de réalisation,

lesdits tuyaux sont utilisés pour le transport d'eau, de solvants ou de mélanges de ceux-ci.

En particulier, ils permettent de fabriquer des ombilicaux et tubes flexibles utilisés on-shore et off-shore pour contenir et / ou transporter du pétrole brut, du gaz naturel, de l'eau et d'autres gaz utilisés pour le forage, tels que définis dans les normes API 17J, API 16C et API 15RS.

Les copolymères selon l'invention permettent également de fabriquer des câbles électriques, corps creux et liants pour batteries rechargeables.

Les copolymères selon l'invention sont également utiles notamment pour la fabrication d'électrolytes ou pour la fabrication de films ou membranes. Ils sont également utiles pour la fabrication de dispositifs piézoélectriques, ferroélectriques ou pyroélectriques ainsi que de revêtements.

Dans l'ensemble des applications ci-dessus, les copolymères selon l'invention peuvent être utilisés soit seuls, soit formulés dans des compositions (par exemple avec des plastifiants, charges, particules électriquement conductrices, pigments ou colorants minéraux ou organiques, et/ou autres polymères, notamment le PVDF et ses dérivés copolymères ou terpolymères). Ils peuvent éventuellement être mis en œuvre sous forme d'une couche dans une structure multicouches.

EXEMPLE

L'exemple suivant illustre l'invention sans la limiter.

Une copolymérisation radicalaire du VDF avec le 1233xf est réalisée dans un autoclave Parr Hastelloy de 100 mL équipé d'un manomètre, d'un disque de rupture et de vannes d'introduction de gaz et de relargage. Un dispositif électronique réglementé contrôle à la fois l'agitation et le chauffage de l'autoclave.

L'autoclave est pressurisé à 30 bars d'azote pendant 1 h pour en vérifier son étanchéité. Une fois l'azote évacué, le réacteur est placé sous vide pendant 40 min, puis le *t*-butylperoxypivalate (0,70 g, 4,0 mmol) et 60 mL de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane y sont introduits.

Le réacteur est ensuite refroidi à -60 °C (mélange acétone/azote liquide), puis le 1233xf (2,60 g, 0,020 mole) et le VDF (11,52 g, 0,18 mol), y sont ensuite successivement introduits. Le mélange de monomères initial comporte 90 % de VDF et 10 % de 1233xf.

Le réacteur est chauffé progressivement jusqu'à 75 °C, et les évolutions de la pression et de la température sont enregistrées. Au cours de

la polymérisation, une augmentation de la pression à l'intérieur du réacteur est observée, due à l'exothermie de la réaction, puis une diminution de celle-ci, provoquée par la conversion des monomères fluorés gazeux en polymère souhaité. A 75 °C, la pression avoisine 35 bars. Au cours de l'heure suivant cet exotherme, la pression passe de 35 bars à 20 bars avec une température maintenue à 75 °C. Après réaction et refroidissement, le réacteur est laissé dans la glace pendant 30 min puis dégazé (pour le relargage des monomères fluorés qui n'ont pas réagi). Après ouverture du réacteur, le solvant est éliminé par distillation puis le produit est précipité dans du pentane froid, filtré et séché sous vide (à 10^{-2} bar, 60 °C) jusqu'à poids constant.

Le copolymère P(VDF-co-1233xf) est collecté sous forme d'une poudre blanche. Il est caractérisé par spectroscopie RMN du ^1H et du ^{19}F afin d'en déterminer la composition. Le spectre du ^{19}F est visible en **figure 1**. Le rendement massique calculé est de 20 % et le copolymère produit est composé de 70 % de VDF et de 30 % de 1233xf.

REVENDICATIONS

- 5 **1.** Copolymère du fluorure de vinylidène avec le 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène.
- 10 **2.** Copolymère selon la revendication 1, dans lequel la proportion molaire de motifs issus du monomère 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène vaut de 1 à 70 %, de préférence de 2 à 60 %, de manière plus particulièrement préférée de 3 à 50 %, ou de 5 à 40 %, ou de 10 à 30 %.
- 15 **3.** Copolymère selon la revendication 1 ou 2, présentant une masse molaire moyenne en nombre supérieure ou égale à 30.000, de préférence à 40.000, ou à 50.000, ou à 75.000, ou à 100.000.
- 20 **4.** Procédé de préparation du copolymère selon l'une des revendications 1 à 3, comprenant la copolymérisation de monomères de fluorure de vinylidène avec des monomères de 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène.
- 25 **5.** Procédé selon la revendication 4, dans lequel la proportion molaire des monomères de 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène par rapport à la somme des monomères de fluorure de vinylidène et de 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène est de 1 à 70 %, de préférence de 2 à 60 %, de manière plus particulièrement préférée de 3 à 50 %, ou de 5 à 40 %, ou de 10 à 30 %.
- 30 **6.** Tuyau de transport de produits à l'état gazeux ou liquide, comprenant le copolymère selon l'une des revendications 1 à 3.
- 35 **7.** Tuyau selon la revendication 6, pour le transport de produits de synthèse, notamment pour le transport d'hydrogène, d'oxygène, de vapeur d'eau, de monoxyde de carbone, d'ammoniac, de fluorure d'hydrogène, d'acide chlorhydrique, de sulfure d'hydrogène, de tout gaz issu du craquage des hydrocarbures, ou de mélanges de ceux-ci.

- 5
8. Tuyau selon la revendication 6, pour le transport d'eau, de solvants ou de mélanges de ceux-ci.
9. Tuyau selon la revendication 6, qui est un tuyau souterrain pour station-service ou un tuyau d'alimentation en carburant pour véhicules.
- 10
10. Tuyau selon l'une des revendications 6, qui est un ombilical ou tube flexible pour le transport de pétrole brut, de gaz naturel, d'eau et / ou d'autres produits de forage.
11. Tuyau selon la revendication 10, pour une utilisation off-shore.
- 15
12. Câble électrique comprenant le copolymère selon l'une des revendications 1 à 3.
13. Liant de particules conductrices pour une batterie rechargeable, comprenant le copolymère selon l'une des revendications 1 à 3.
- 20
14. Film ou membrane comprenant le copolymère selon l'une des revendications 1 à 3.
- 25
15. Dispositif piézoélectrique comprenant un film selon la revendication 14.
16. Dispositif ferroélectrique comprenant un film selon la revendication 14.
- 30
17. Dispositif pyroélectrique comprenant un film selon la revendication 14.
18. Revêtement comprenant un film selon la revendication 14.
- 35
19. Utilisation du copolymère selon l'une des revendications 1 à 3, pour la fabrication de tuyaux, câbles électriques, liants de particules conductrices, films, dispositifs ou revêtements selon l'une des revendications 6 à 18.

1 / 1

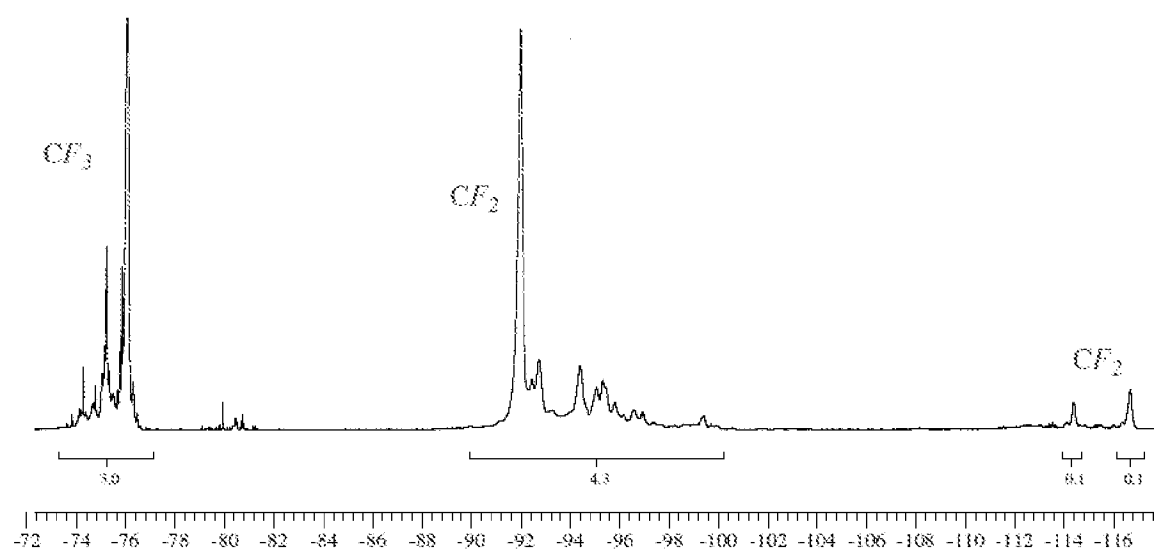


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2014/052134A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08F214/22
ADD.

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)
C08F

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

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

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	BRUNO ADEMURI: "From Vinylidene Fluoride (VDF) to the Applications of VDF-Containing Polymers and Copolymers: Recent Developments and Future Trends", CHEMICAL REVIEWS, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, vol. 109, no. 12, 9 December 2009 (2009-12-09), pages 6632-6686, XP002677945, ISSN: 0009-2665, DOI: 10.1021/CR800187M [retrieved on 2009-09-04] the whole document -----	1-19



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

13 October 2014

Date of mailing of the international search report

17/10/2014

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Baekelmans, Didier

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2014/052134

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C08F214/22
ADD.

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)
C08F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	BRUNO ADEMURI: "From Vinylidene Fluoride (VDF) to the Applications of VDF-Containing Polymers and Copolymers: Recent Developments and Future Trends", CHEMICAL REVIEWS, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, vol. 109, no. 12, 9 décembre 2009 (2009-12-09), pages 6632-6686, XP002677945, ISSN: 0009-2665, DOI: 10.1021/CR800187M [extrait le 2009-09-04] le document en entier -----	1-19



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



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

13 octobre 2014

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

17/10/2014

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,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Baekelmans, Didier