

(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 octobre 2002 (10.10.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/079279 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C08F 14/06, 2/18, 2/38

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR02/01094

(22) Date de dépôt international : 28 mars 2002 (28.03.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
01/04425 2 avril 2001 (02.04.2001) FR

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

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **BONARDI, Christian** [FR/FR]; 37 chemin du Clos Burtin, F-69230 Saint-Genis-Laval (FR). **COUTURIER, Jean-Luc** [FR/FR]; 26, rue du Lieutenant-Colonel Prévost, F-69006 Lyon (FR). **GRIMALDI, Sandra** [FR/FR]; 29, rue du Brulet, F-69110 Sainte Foy-les-Lyon (FR). **GUERRET, Olivier** [FR/FR]; 6, route du Lac, F-64230 Mazerolles (FR). **KERVENNAL, Jacques** [FR/FR]; 134, rue Edmond Locard, F-69005 Lyon (FR). **HEBRARD, Pierre** [FR/FR]; 13, chemin de la Côte, F-69530 Brignais (FR). **TAHA, Bouchra** [FR/FR]; 3, rue Lucien Bégule, F-69230 Saint Genis Laval (FR).

(74) Mandataire : **POISSON, Pierre**; Atofina, DRDC/DPI, 4-8 cours Michelet, La Défense 10, F-92091 Paris La Défense Cedex (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,

DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

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

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

- relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un brevet (règle 4.17.ii) pour les désignations suivantes AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)
- relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv) pour US seulement

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: POLYMERISATION IN AQUEOUS SUSPENSION OF VINYL CHLORIDE

(54) Titre : POLYMERISATION EN SUSPENSION AQUEUSE DU CHLORURE DE VINYLE

(57) Abstract: The invention concerns a method for polymerisation in aqueous suspension of vinyl chloride alone or mixed with another vinyl monomer, wherein the initiator comprises at least a compound selected among dialkyl peroxydicarbonates, peroxy-tert-alkanoates and diacyl peroxydes, and it consists in using, as short stopper of polymerisation, a stable nitroxyl radical. The resulting resins have good whiteness.

(57) Abrégé : Dans le procédé selon l'invention pour la polymérisation en suspension aqueuse du chlorure de vinylique, l'amorceur de polymérisation comprend au moins un composé choisi parmi les peroxydicarbonates de dialcyle, les peroxy-tert-alcanoates et les peroxydes de diacyle et on utilise, comme agent d'arrêt de polymérisation, un radical stable de type nitroxyde. Les résines ainsi obtenues présentent une bonne blancheur.



WO 02/079279 A1



En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

POLYMERISATION EN SUSPENSION AQUEUSE DU CHLORURE DE VINYLE

5

La présente invention concerne la fabrication de polymères et copolymères à base de chlorure de vinyle par polymérisation en suspension aqueuse du chlorure de vinyle seul ou en mélange avec un autre monomère vinylique, avec utilisation d'un radical stable de type nitroxyde comme agent d'arrêt de polymérisation.

Par polymérisation en suspension aqueuse, on entend une polymérisation réalisée en présence d'au moins un amorceur oléosoluble, la composante monomère (chlorure de vinyle seul ou en mélange avec un autre monomère vinylique) étant dispersée par des moyens mécaniques dans un milieu aqueux contenant au moins un agent de suspension.

Dans la composante monomère, la proportion de chlorure de vinyle est d'au moins 50 % en poids, de préférence supérieure à 80 %. Les monomères vinyliques copolymérisables en suspension aqueuse avec le chlorure de vinyle sont bien connus et, à titre d'exemples non limitatifs, on peut citer les esters vinyliques comme l'acétate de vinyle, les halogénures de vinylidène tels que le chlorure de vinylidène et le fluorure de vinylidène, les esters acryliques comme l'acrylate de butyle et les esters méthacryliques comme le méthacrylate de méthyle.

Les agents de mise en suspension généralement utilisés dans la polymérisation en suspension sont les colloïdes protecteurs connus, par exemple les polymères solubles dans l'eau comme les alcools polyvinyliques, les oxydes de polyéthylène, les dérivés celluloseux solubles dans l'eau comme la méthylcellulose, la polyvinylpyrrolidone, la gélatine et les copolymères acétate de vinyle-anhydride maléique. Ces agents de mise en suspension peuvent être utilisés seuls ou sous forme de mélanges en quantités généralement comprises entre 0,01 et 0,5 parties en poids, de préférence entre 0,04 et 0,2 parties en poids, pour 100 parties en poids de composante monomère.

Un système tamponnant le pH du milieu aqueux est généralement utilisé. Ce système qui est par exemple l'acide citrique pour un pH acide et l'hydrogénocarbonate de sodium pour un pH basique, est employé en une quantité comprise entre 0,01 et 0,2 partie en poids, de préférence

entre 0,02 et 0,1 partie en poids, pour 100 parties en poids de composante monomère.

Le système amorceur oléosoluble habituellement utilisé est constitué d'un ou plusieurs composés générateurs de radicaux enclenchant la polymérisation de la composante monomère. Ces radicaux sont généralement issus de la décomposition thermique de peroxydes de diacycle, de peroxydicarbonates de dialkyle ou de peroxy-tert-alcanoates. Il est d'usage industriellement d'exprimer la quantité d'amorceur(s) introduite dans le mélange réactionnel par la teneur globale en oxygène actif susceptible d'être libéré par le système amorceur. Les quantités totales en oxygène actif généralement utilisées sont comprises entre 0,0005 et 0,01 partie en poids, de préférence entre 0,0015 et 0,005 partie en poids, pour 100 parties en poids de composante monomère. Lorsque l'on utilise un mélange d'amorceurs ayant des temps de demi-vie différents pour une température donnée, la proportion de l'un par rapport à l'autre peut aller de 1 à 99 % en poids, de préférence de 10 à 90 %. A température identique, plus il y aura d'amorceur introduit dans le milieu réactionnel plus la réaction sera rapide. A durée de polymérisation identique, plus la température de polymérisation sera élevée, moins il restera d'amorceur dans le milieu réactionnel.

Dans un procédé de polymérisation en suspension aqueuse, industriellement mis en œuvre en mode discontinu (batch), il est généralement souhaitable d'arrêter la polymérisation après avoir atteint un taux de conversion prédéterminé de façon à obtenir un polymère stable et uniforme. Il peut aussi s'avérer parfois nécessaire d'arrêter ou de ralentir la réaction dans la phase finale de polymérisation, c'est-à-dire lorsque la conversion a atteint des valeurs supérieures à 60 % massiques pour éviter des exothermies finales difficilement maîtrisables par un simple échange thermique aux parois (double enveloppe ou condenseur) ou d'arrêter d'urgence la polymérisation lors d'emballements. A cet effet, on utilisera des agents dits agents d'arrêt de polymérisation.

Les agents d'arrêt ("short-stoppers" ou "killers") les plus couramment utilisés pour la polymérisation en suspension aqueuse du chlorure de vinyle sont l'ATSC (acétone-thiosemicarbazone), le bisphénol A (4,4'-isopropylidènediphénol), le butylhydroxyanisole (BHA) et l'Irganox® 245 (2,4-diméthyl-6-sec-hexadécylphénol) seul ou en mélange avec l'Irganox® 1076 [3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl)]propionate d'octadécyle. L'Irganox® 1141 (ci-après IGX 1141) est un mélange

commercial de 80 parties en poids d'Irganox® 245 et de 20 parties en poids d'Irganox® 1076. Cependant, ces agents ne donnent pas entière satisfaction et on cherche actuellement à les remplacer par des composés plus faciles à mettre en œuvre (solubilité en milieu aqueux) et au moins aussi efficaces.

Il a maintenant été trouvé que la combinaison d'un système amorceur comprenant au moins un composé choisi parmi les peroxydicarbonates de dialkyle, les peroxy-tert-alcanoates et les peroxydes de diacycle, et d'au moins un agent d'arrêt de polymérisation choisi parmi les radicaux stables de type nitroxyde permet non seulement d'arrêter efficacement la polymérisation, mais aussi d'obtenir en même temps une résine PVC ou de copolymère conduisant à des matériaux présentant une excellente blancheur. De plus, par rapport aux agents d'arrêt usuels, le nitroxyde peut être choisi de façon à présenter l'avantage d'être instantanément hydrodiluable aux concentrations utiles sans ajout de stabilisant ou de solvant.

L'invention a donc pour objet un procédé de polymérisation en suspension aqueuse du chlorure de vinyle seul ou en mélange avec moins de 50 % d'un autre monomère vinylique, caractérisé en ce que le système amorceur de polymérisation comprend au moins un composé choisi parmi les peroxydicarbonates de dialkyle, les peroxy-tert-alcanoates et les peroxydes de diacycle, et en ce que l'on utilise au moins un agent d'arrêt de polymérisation choisi parmi les radicaux stables de type nitroxyde.

De manière générale, les polymérisations en suspension aqueuse du chlorure de vinyle ou d'une composante monomère à base de chlorure de vinyle sont conduites entre 45 et 80°C, de préférence entre 50 et 70°C, ce qui permet une très large utilisation des amorceurs de la famille des peroxydicarbonates de dialkyle.

Dans les peroxydicarbonates de dialkyle, chaque radical alkyle peut contenir de 2 à 16 atomes de carbone et être linéaire, ramifié ou cyclique. Comme exemples non limitatifs de tels peroxydicarbonates de dialkyle, on peut mentionner les peroxydicarbonates de diéthyle, de diisopropyle, de di-n-propyle, de dibutyle, de dicétyl, de dimyristyle, de di(4-tert-butylcyclohexyle) ou de di(2-éthylhexyle). On préfère les peroxydicarbonates dont chaque radical alkyle contient de 6 à 16 atomes de carbone et, plus particulièrement, le peroxydicarbonate de di(2-éthylhexyle).

Les peroxydicarbonates de dialkyle utilisés selon l'invention sont classés dans la famille des amorceurs rapides. Ils ont de manière générale une demi-vie de 1 heure aux alentours de 56-67°C et peuvent donc être utilisés pour des températures de polymérisation du chlorure de vinyle comprises entre 50 et 70 °C.

Cependant, lorsque la température de polymérisation choisie est peu élevée (entre 50 et 57°C), il peut s'avérer utile d'employer une combinaison d'amorceurs ayant des temps de demi-vie différents aux températures choisies, contenant par exemple un peroxydicarbonate de dialkyle et un amorceur de la famille des peroxy-tert-alcanoates très rapides, ou une combinaison d'amorceurs de la famille des peroxy-tert-alcanoates comprenant un rapide et un très rapide.

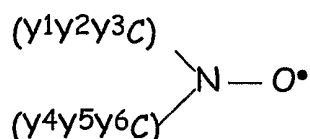
Les peroxy-tert-alcanoates très rapides ont de manière générale une demi-vie de 1 heure aux alentours de 53-61°C. Comme exemples non limitatifs d'amorceurs très rapides de la famille des peroxy-tert-alcanoates, on peut citer le peroxy-néodécanoate de 1,1-diméthyl-3-hydroxybutyle, le peroxy-néodécanoate de cumyle, le peroxy-néodécanoate de 1,1,3,3-tétraméthylbutyle et le 1,3-di(2-néodécanoylperoxy-isopropyl)benzène.

Lorsque la température de polymérisation choisie est un peu plus élevée (entre 56 et 63°C), il peut s'avérer utile d'employer une combinaison d'amorceurs ayant des temps de demi-vie différents aux températures choisies, contenant par exemple un peroxydicarbonate de dialkyle et un amorceur de la famille des peroxy-tert-alcanoates rapides, ou une combinaison de peroxy-tert-alcanoates rapides.

Les peroxy-tert-alcanoates rapides ont de manière générale une demi-vie de 1 heure entre de 61 et 71°C et peuvent donc être utilisés pour des températures de polymérisation du chlorure de vinyle comprises entre 50 et 70 °C. Comme exemples non limitatifs de peroxy-tert-alcanoates rapides, on peut citer le peroxy-néodécanoate de tert-butyle et le peroxy-néodécanoate de tert-amyle.

Dans le cas d'une température de polymérisation assez élevée (entre 62 et 70°C), il peut s'avérer utile d'employer une combinaison d'amorceurs ayant des temps de demi-vie différents aux températures choisies, contenant par exemple un peroxydicarbonate de dialkyle ou un peroxy-tert-alcanoate rapide et un amorceur plutôt lent de la famille des peroxydes de diacycle comme le peroxyde de dilauroyle ou des peroxy-tert-alcanoates tels que le peroxy pivalate de tert-butyle.

L'agent d'arrêt de polymérisation ("short-stopper" ou "killer") selon l'invention est de préférence choisi parmi les radicaux stables de type nitroxyde de formule :



(I)

10

dans laquelle les groupes Y^1 à Y^6 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 10, un radical cycloalkyle ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 3 à 20, un atome d'halogène, un radical cyano, un radical phényle, un radical hydroxyalkyle ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 4, un radical dialcoxyphosphonyl, diphénoxyphosphonyl, un radical alcoxycarbonyl, alcoxycarbonylalkyle, ou bien 2 ou plus des groupes Y^1 à Y^6 peuvent être liés avec l'atome de carbone qui les porte pour former des structures cycliques, lesquelles peuvent comprendre une ou plusieurs fonctions extracycliques, choisis parmi : $HO-$, $CH_3C(O)-$, CH_3O- , $H_2N-CH_3C(O)NH-$, $(CH_3)_2N-$, $R^1C(O)O-$ ou R^1 représente un radical hydrocarboné contenant de 1 à 20 atomes de carbone ; ou bien encore peuvent comprendre 1 ou plusieurs hétéroatomes extra- ou intracycliques tels que O, N.

25

A titre d'illustration de nitroxydes (I) utilisables selon la présente invention, on citera :

- le 2,2,5,5-tétraméthyl-1-pyrrolidinyloxy (généralement commercialisé sous la marque PROXYL) ;
- le 3-carboxy-2,2,5,5-tétraméthyl-pyrrolidinyloxy (communément appelé 3-carboxy PROXYL) ;
- le 2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy (communément appelé TEMPO) ;
- le 4-hydroxy-2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy (communément appelé le 4-hydroxy-TEMPO) ;
- le 4-méthoxy-2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy (communément appelé le 4-méthoxy-TEMPO) ;
- le 4-oxo-2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy

35

(communément appelé le 4-oxo-TEMPO) ;

- le 4-amino-2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy

(communément appelé le 4-amino-TEMPO) ;

- le 4-acétamido-2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy

5 (communément appelé le 4-acétamido-TEMPO) ;

- le N-tertiobutyl-1-phényl-2-méthylpropyl nitroxyde,

- le N-(2-hydroxyméthylpropyl)-1-phényl-2-méthylpropylnitroxyde),

- le N-tertiobutyl-1-diéthylphosphono-2,2-diméthyl-propylnitroxyde,

- le N-tertiobutyl-1-dibenzylphosphono-2,2diméthylpropylnitroxyde,

10 - le N-tertiobutyl-1-di(2,2,2-trifluoroéthyl)phosphono-2,2diméthylpropylnitroxyde,

- le N-tertiobutyl-[(1-diéthylphosphono)-2-méthylpropyl]nitroxyde,

- le N-(1-méthyléthyl)-1-cyclohexyl-1-(diéthyl-phosphono)nitroxyde,

- le N-(1-phénylbenzyl)-[(1-diéthylphosphono)-1-méthyléthyl] nitroxyde :

- le N-phényl-1-diéthylphosphono-2,2-diméthylpropylnitroxyde,

15 - le N-phényl-1-diéthylphosphono-1-méthyléthylnitroxyde,

- le N-(1-phényl2-méthylpropyl)-1-diéthylphosphonméthyléthylnitroxyde,

- le bis-1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)sébaçate

commercialisé sous la marque "CXA 5415" par la Société CIBA SPEC. CHEM.

20 Ces nitroxydes peuvent être utilisés tels quels ou bien sous forme de formulations.

Par formulation, on entend selon la présente invention, une composition aqueuse, organique ou hydro-organique comprenant au moins un nitroxyde et éventuellement un additif organique et/ou minéral (NaCl, NaOH, KOH). A titre d'illustration de solvants organiques utilisables dans les compositions organiques ou hydro-organiques, on citera les alcools tels que le méthanol ou l'éthanol.

25 On utilisera tout particulièrement le 4-hydroxy-TEMPO et le N-tertiobutyl-1-diéthylphosphono-2,2-diméthylpropylnitroxyde.

Le 4-hydroxy-TEMPO est utilisé, de préférence, sous forme de formulation contenant une teneur pondérale en 4-hydroxy-TEMPO allant de 30 0,01 % à 90 %.

Le procédé selon l'invention peut être mis en œuvre de façon connue en soi, consistant par exemple à dissoudre un colloïde protecteur dans un milieu aqueux ou une composante monomère, à disperser l'amorceur de polymérisation oléosoluble dans le milieu aqueux ou à le dissoudre dans la composante monomère, et à dissoudre un système tamponnant le pH du milieu aqueux. Les traces d'oxygène sont éliminées de manière à avoir une teneur résiduelle en oxygène dissous dans l'eau comprise entre 0,0005 et 0,05 partie en poids, de préférence entre 35

0,001 et 0,02 partie en poids, pour 100 parties en poids d'eau. La composante monomère est ensuite introduite dans le réacteur, puis le mélange réactionnel est agité et porté à une température comprise entre 45 et 80°C, de préférence entre 50 et 70°C.

5 Pendant la polymérisation, il n'est pas nécessaire de maintenir à des valeurs constantes la pression et la température du mélange réactionnel. Une augmentation de température programmée soit en début, soit à la fin du cycle de polymérisation permet d'accélérer la vitesse de décomposition des amorceurs et la vitesse de polymérisation. Si cette
10 température et cette pression sont maintenues constantes, la polydispersité des masses moléculaires des chaînes polymères sera comprise entre 1,8 et 2,5. Dans le cas d'une polymérisation avec des rampes de températures programmées sur toute la durée de polymérisation, on observera une polydispersité comprise entre 1,8 et 3,5.

15 La polymérisation se termine par appauvrissement de la phase de monomère liquide et cela se traduit par une modification de l'équilibre liquide / vapeur en monomère et une chute de pression est observée. A l'amorce de la chute de pression, la conversion massique en monomère est voisine de 65-75 %.

20 En tant que short-stopper, le nitroxyde utilisé selon l'invention est introduit entre 60 et 90 % de conversion massique, de préférence entre 70 et 80 % c'est-à-dire lorsque la chute de pression est déjà engagée. Pour 100 parties en poids de composante monomère, la quantité de nitroxyde à utiliser peut aller de 0,0001 à 0,1 partie en poids et est de
25 préférence comprise entre 0,00015 et 0,01 partie en poids.

Le nitroxyde utilisé selon l'invention peut être utilisé en combinaison avec d'autres agents d'arrêt de polymérisation comme les dialkylhydroxylamines, par exemple la diéthylhydroxylamine (DEHA).

30 Une fois la polymérisation terminée, on sépare le polymère formé du milieu aqueux, puis on l'essore et le sèche. Il se présente généralement sous forme de particules d'une granulométrie de l'ordre de 80 à 250 micromètres.

Dans les exemples suivants qui illustrent l'invention sans la limiter, les parties et pourcentages indiqués sont exprimés en poids sauf
35 mention contraire.

EXEMPLE 1 (témoin)

Dans un réacteur d'une capacité de 30 litres, équipé d'un agitateur de type Impeller à 3 branches et d'une double enveloppe, on introduit à

température ambiante et sous agitation (250 t/min) 14 kg d'eau déminéralisée, 2,52 g d'acide citrique, 3,73 g d'alcool polyvinylique ayant un taux d'hydrolyse de 78 % molaires, 3,73 g d'alcool polyvinylique ayant un taux d'hydrolyse de 72 % molaires, 8,08 g d'une solution aqueuse (à
5 39 % de matière active) d'alcool polyvinylique ayant un taux d'hydrolyse de 55 % molaires, et 13,63 g d'une émulsion de peroxydicarbonate de di(2-éthylhexyle) à 40 % de matière active (Luperox® 223 EN40). La teneur en oxygène actif est alors de 28 ppm par rapport au poids du chlorure de vinyle monomère (CVM) qui sera ensuite chargé.

10 Après avoir fermé le réacteur, on le met sous vide partiel (6,66 kPa absolus) que l'on maintient pendant 15 minutes. On porte ensuite l'agitation à 330t/min et on introduit alors 9 kg de CVM.

Par circulation d'eau froide dans la double enveloppe, on régule le chauffage pour atteindre en 30 minutes la température de polymérisation
15 de 56,5°C. Le moment où le milieu de polymérisation atteint 56,5°C est considéré comme le début de la polymérisation (temps = t_0) et la pression à cet instant (P_0) est alors prise en référence.

Après 30 minutes de polymérisation (soit au temps $t_0 + 30$ min), on introduit en continu dans le réacteur 4 kg d'eau avec un débit constant de
20 1,2 kg/h, pour améliorer l'échange thermique en maintenant constante la surface d'échange de la double enveloppe et pour diminuer la viscosité de la suspension aqueuse après 60 % de conversion du CVM en PVC, conversion calculée par un bilan calorifique établi aux bornes du réacteur.

L'appauvrissement de la phase gaz CVM du réacteur se traduit par
25 une baisse de pression entre 65 et 70 % de conversion. Dès que la pression a chuté de 1 bar par rapport à P_0 , la polymérisation est arrêtée par refroidissement rapide du milieu au moyen d'eau froide injectée dans la double enveloppe.

La teneur résiduelle en peroxydicarbonate de di(2-éthylhexyle) est
30 d'environ 90 ppm en poids par rapport au poids initial de monomère.

Le CVM résiduel est ensuite éliminé du milieu réactionnel par les techniques classiques de remise à pression atmosphérique (dégazage) et les traces de CVM sont ensuite éliminées par un dégazage sous vide de 13,33 kPa à 50°C (stripping).

35 La résine PVC ainsi obtenue (valeur $K = 67$) est alors essorée, séchée durant 6 heures en lit fluidisé par un courant d'air sec chauffé à 50°C et tamisée sur toile de 500 μ m.

L'indice de coloration de cette résine sur plaque pressée ou WIPP (White Index Pressed Plate) est évalué en opérant comme suit:

Dans un mélangeur BRABENDER de 600 ml, on mélange pendant 5 minutes à 50 t/min et à 96°C 150 g de résine avec 12 g d'une solution de 1
5 partie de phthalate de dioctyle dans 17 parties de MOK (solution de stabilisant thermique à base d'étain sous forme liquide commercialisé par la Société CIBA). Le mélange est vidangé et, au moyen d'une presse WEBER et au plus tard dans les 15 minutes suivantes, 20 g du mélange
10 sont pressés pendant 2 minutes à 184°C et sous 300 bars dans un moule de 70 mm de diamètre et de 3 mm d'épaisseur entre deux feuilles d'aluminium de 0,05 mm d'épaisseur. La plaque obtenue est ensuite refroidie dans l'eau pendant 45 secondes, puis dans l'intervalle de 30 à 90 minutes après le pressage sa coloration est mesurée au moyen de l'appareil HUNTERLAB D 25 M DP 9000 et exprimée selon la norme
15 ASTM E 313 en WIPP par la formule:

$$\text{WIPP} = \frac{L}{100} (L - 5,71b)$$

20

les valeurs L et b étant données par l'appareil.

EXEMPLES 2 A 4

On a opéré comme à l'exemple 1 sauf que, dès que la chute de pression a atteint 0,3 bar (c'est-à-dire à $P_0 - 0,3$ bar), on a injecté en 2
25 minutes dans le milieu réactionnel une solution aqueuse à 0,04 % de 4-hydroxy-TEMPO (4-hydroxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridinyloxy noté OH-TEMPO dans la suite) à raison de respectivement 1,5, 3 et 6 ppm en poids d'OH-TEMPO par rapport au poids initial de CVM et on a maintenu pendant 15 minutes le milieu réactionnel à 56,5°C avant de le refroidir. Le
30 dégazage, le stripping, l'essorage, le séchage et le tamisage ont ensuite été effectués de la même manière qu'à l'exemple 1, et les résines PVC ainsi obtenues ont été évaluées en WIPP selon le même test.

EXEMPLE 5

On a opéré comme à l'exemple 1 sauf que, dès que la chute de
35 pression a atteint 0,3 bar (c'est-à-dire à $P_0 - 0,3$ bar), on a injecté dans le milieu réactionnel une solution de SG1 (N-tertiobutyl-1-diéthylphosphono-2,2-diméthylpropyl nitroxyde) à 5,35 % dans le méthanol à raison de 115 ppm en poids de SG1 par rapport au poids initial de CVM et on a maintenu pendant 15 minutes le milieu réactionnel à

56,5°C avant de le refroidir. Le dégazage, le stripping, l'essorage, le séchage et le tamisage ont ensuite été effectués de la même manière qu'à l'exemple 1.

EXEMPLE 6

- 5 On a opéré comme à l'exemple 1 sauf que, dès que la chute de pression a atteint 0,3 bar (c'est-à-dire à $P_0 - 0,3$ bar), on a injecté dans le milieu réactionnel un mélange d'OH-TEMPO et de DEHA à des teneurs en poids respectives de 3 ppm et de 130 ppm par rapport au poids initial de CVM et on a maintenu pendant 15 minutes le milieu réactionnel à
- 10 56,5°C avant de le refroidir. Le dégazage, le stripping, l'essorage, le séchage et le tamisage ont ensuite été effectués de la même manière qu'à l'exemple 1, et les résines PVC ainsi obtenues ont été évaluées en WIPP selon le même test.

EXEMPLES 7 ET 8 (comparatifs)

- 15 On a répété l'exemple 2 mais en remplaçant la solution aqueuse d'OH-TEMPO par le bisphénol A (BPA) utilisé sous forme d'une solution méthanolique à 35 % à raison de 370 ppm en poids de BPA par rapport au poids initial de CVM (exemple 7) ou par l'Irganox® 1141 (IGX 1141) qui se présente sous forme d'une solution à 8 % dans une huile de soja époxydée
- 20 à raison de 620 ppm en poids de IGX1141 par rapport au poids initial de CVM (exemple 8).

Les exemples 1 à 8 et leurs résultats sont résumés dans le tableau 1 suivant.

EXEMPLE	AGENT D'ARRET			$\Delta P/\Delta t$ (mbar/min)	WIPP
	nature	masse / monomère	mol		
1	néant	0	0	40	35
2	OH-TEMPO	1,5 ppm	0,000078	25	nd
3	OH-TEMPO	3 ppm	0,000157	15	nd
4	OH-TEMPO	6 ppm	0,000314	0	42
5	SG1	115 ppm	0,0035	0	nd
6	OH-TEMPO/ DEHA	3 ppm/ 130 ppm	0,000157/ 0,0131	0	40
7	BPA	370 ppm	0,0151	0	46
8	IGX 1141	620 ppm	0,0152	3	47

nd = non mesuré

TABLEAU 1

5 L'OH-TEMPO joue le rôle d'agent d'arrêt de polymérisation dans les conditions des exemples 2 à 4 car la pente de la chute de pression diminue. L'effet d'arrêt de polymérisation est obtenu pour 6 ppm d'OH-TEMPO. La blancheur de la résine est de bonne qualité. Pour le SG1, l'effet d'arrêt de polymérisation est atteint à des teneurs inférieures à 10 115 ppm.

EXEMPLE 9

On a opéré comme dans l'exemple 1, excepté que l'on a remplacé les 13,63 g d'une émulsion de peroxydicarbonate de di(2-éthylhexyle) à 40 % de matière active (Luperox® 223 EN40) par 12,98 g d'une émulsion de peroxyneodécane de tert-butyle (Luperox 10M75) à 40 % de matière active et que, lorsque la chute de pression a atteint 0,3 bar, on a injecté en 2 minutes dans le milieu réactionnel 50 g d'une solution aqueuse à 0,22 % de 4-hydroxy-TEMPO à raison de 12,5 ppm en poids d'OH-TEMPO par rapport au poids initial de CVM et on a maintenu pendant 15 minutes le milieu réactionnel à 56,5°C avant de refroidir.

20 Le dégazage, le stripping, l'essorage, le séchage et le tamisage ont ensuite été effectués de la même manière qu'à l'exemple 1, et la résine PVC ainsi obtenue a été évaluée en WIPP selon le même test.

EXEMPLE 10

On a opéré comme dans l'exemple 9, excepté que l'on a utilisé 100 g d'une solution aqueuse à 0,03 % de 4-hydroxy-TEMPO à raison de 3 ppm en poids d'OH-TEMPO par rapport au poids initial de CVM.

5 Les résultats des exemples 9 et 10 sont reportés dans le tableau 2 ci-après.

EXEMPLE	AGENT D'ARRET			$\Delta P/\Delta t$ (mbar/min)	WIPP
	nature	masse / monomère	mol		
9	OH-TEMPO	12,5 ppm	0,00065	0	52,7
10	OH-TEMPO	3 ppm	0,000157	30	53,5

TABLEAU 2

10

EXEMPLE 11

Dans un réacteur d'une capacité de 30 litres, équipé d'un agitateur de type Impeller à 3 branches et d'une double enveloppe, on introduit à température ambiante et sous agitation (250 t/min) 14 kg d'eau déminéralisée, 2,52 g d'acide citrique, 7,2 g d'alcool polyvinylique ayant un
15 taux d'hydrolyse de 78 % molaires, 5,4 g d'alcool polyvinylique ayant un taux d'hydrolyse de 72 % molaires, 3,06 g d'une solution aqueuse (à 39 % de matière active) d'alcool polyvinylique ayant un taux d'hydrolyse de 55 % molaires.

20 Après avoir fermé le réacteur, on le met sous vide partiel (6,66 kPa absolus) que l'on maintient pendant 30 minutes. On porte ensuite l'agitation à 330t/min et on introduit alors 9 kg de CVM.

On règle le chauffage pour atteindre en 45 minutes la température de polymérisation de 70°C (temps = t_0). A cette
25 température, on ajoute 20 g d'une solution contenant 3,75 g de peroxyvalate de t-butyl (Luperox 11M75) et 16,25 g d'isododécane.

Après 30 minutes de polymérisation (soit au temps $t_0 + 30$ min), on introduit en continu dans le réacteur 3,4 kg d'eau avec un débit constant de 1,2 kg/h, pour améliorer l'échange thermique en maintenant constante
30 la surface d'échange de la double enveloppe et pour diminuer la viscosité de la suspension aqueuse après 60 % de conversion du CVM en PVC, conversion calculée par un bilan calorifique établi aux bornes du réacteur.

Dès que la chute de pression a atteint 0,3 bar, on injecte dans le milieu réactionnel 50 g d'une solution aqueuse à 0,09 % d'OH-TEMPO soit 5 ppm en poids d'OH-TEMPO par rapport au poids initial de CVM et on maintient pendant 15 minutes le milieu réactionnel à 70°C avant de refroidir.

Le dégazage, le stripping, l'essorage, le séchage et le tamisage ont ensuite été effectués de la même manière qu'à l'exemple 1.

On mesure le $\Delta P/\Delta t$ et WIPP évalué selon le test décrit dans l'exemple 1.

Les résultats sont les suivants :

$$\Delta P/\Delta t \text{ (mbar/min)} = 0$$

$$\text{WIPP} = 63,4$$

EXEMPLES 12 ET 13 (arrêt d'urgence de la polymérisation)

EXEMPLE 12 :

Dans un réacteur d'une capacité de 1 200 litres, équipé d'un agitateur de type Impeller à 3 branches, d'un réservoir sous pression d'azote contenant un "killer", et d'une double enveloppe, on introduit à température ambiante et sous agitation (125 t/min) 500 kg d'eau déminéralisée, 90 g d'acide citrique, 132,5 g d'alcool polyvinylique ayant un taux d'hydrolyse de 78 % molaires, 132,5 g d'alcool polyvinylique ayant un taux d'hydrolyse de 72 % molaires, 112 g d'une solution aqueuse (à 39 % de matière active) d'alcool polyvinylique ayant un taux d'hydrolyse de 55 % molaires, et 166 g de peroxydicarbonate de di(2-éthylhexyle) à 75 % de matière active (Luperox® 223 M 75). La teneur en oxygène actif est de 18 ppm par rapport au poids du CVM qui sera ensuite chargé.

Après avoir fermé le réacteur, on le met sous vide partiel (6,66 kPa absolus) que l'on maintient pendant 30 minutes. On porte ensuite l'agitation à 250 t/min et on introduit alors 320 kg de CVM.

Par circulation d'eau froide dans la double enveloppe, on régule le chauffage pour atteindre en 30 minutes la température de polymérisation de 56,5°C. Le moment où le milieu de polymérisation atteint 56,5°C est considéré comme le début de la polymérisation (temps = t_0) et la pression à cet instant (P_0) est alors prise en référence.

Après 40 min de polymérisation (soit au temps $t_0 + 40$ min), on coupe la circulation d'eau de refroidissement de la double enveloppe. On observe une augmentation de la pression et de la température qui est caractérisée par un $\Delta P/\Delta t$ et $\Delta T/\Delta t$.

14

A $t_0 + 45$ minutes, on introduit 170 g d'une solution aqueuse d'OH-TEMPO à 5,88 % en poids d'OH-TEMPO contenu dans le réservoir sous pression d'azote, soit 31 ppm en poids d'OH-TEMPO par rapport au poids du CVM chargé dans le réacteur.

- 5 On enregistre les variations de la température et de la pression qui sont indiquées dans le tableau 3.

EXEMPLE 13 (comparatif):

- 10 On opère comme dans l'exemple 12, sauf qu'à $t_0 + 45$, on introduit 1,5 l d'une solution méthanolique à 25 % en poids de bisphénol A (BPA) soit 1 313 ppm en poids de BPA par rapport au poids du CVM chargé dans le réacteur.

Comme dans l'exemple 12, on enregistre les variations de la température et de la pression qui sont indiquées dans le tableau 3 ci-après.

Exemple	killer		$\Delta P/\Delta t$ (mbar/min)		$\Delta T/\Delta t$ (°C/min)	
	nature	masse / monomère	avant	après	avant	après
			l'addition de killer		l'addition de killer	
12	OH-TEMPO	31 ppm	60	0	0,2	0
13	BPA	1 313 ppm	94	3	0,3	0,03

15

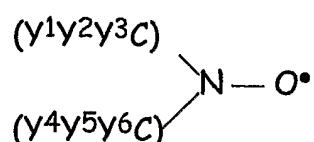
TABLEAU 3

On constate que l'OH-TEMPO joue le rôle d'agent d'arrêt d'urgence (killer) à très faible teneur.

REVENDICATIONS

1. Procédé de polymérisation en suspension aqueuse du chlorure de
 5 vinyle seul ou en mélange avec moins de 50 % d'un autre monomère
 vinylique, caractérisé en ce que le système amorceur de
 polymérisation comprend au moins un composé choisi parmi les
 peroxydicarbonates de dialkyle, les peroxy-tert-alcanoates et les
 peroxydes de diacycle et en ce que l'on utilise au moins un agent
 10 d'arrêt de polymérisation choisi parmi les radicaux stables de type
 nitroxyde.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel l'agent d'arrêt de
 polymérisation est choisi parmi les nitroxydes de formule :



(I)

20

dans laquelle les groupes Y^1 à Y^6 , identiques ou différents,
 représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou
 ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 10, un
 radical cycloalkyle ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 3
 25 à 20, un atome d'halogène, un radical cyano, un radical phényle, un
 radical hydroxyalkyle ayant un nombre d'atomes de carbone allant
 de 1 à 4, un radical dialcoxyphosphonyl, diphénoxyphosphonyl, un
 radical alcoxycarbonyl, alcoxycarbonylalkyle ; ou bien 2 ou plus des
 groupes Y^1 à Y^6 peuvent être liés avec l'atome de carbone qui les
 porte pour former des structures cycliques, lesquelles peuvent
 30 comprendre une ou plusieurs fonctions extracycliques, choisis parmi
 $H_2N-CH_2C(O)NH-$, $(CH_3)_2N-$, $R^1C(O)O-$ ou R^1 représente un
 radical hydrocarboné contenant de 1 à 20 atomes de carbone ; ou
 bien encore peuvent comprendre 1 ou plusieurs hétéroatomes extra-
 35 ou intracycliques tels que O, N.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que les
 nitroxydes sont utilisés tels quels ou sous forme de formulations.

4. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'agent d'arrêt de polymérisation est le 4-hydroxy-2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy(4-hydroxy-TEMPO).
- 5
5. Procédé selon les revendications 3 et 4, caractérisé en ce que le 4-hydroxy-TEMPO est utilisé sous forme de formulations contenant une teneur pondérale en 4-hydroxy-TEMPO allant de 0,01 % à 90 %.
- 10
6. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'agent d'arrêt de polymérisation est le N-tertiobutyl-1-diéthylphosphono-2,2-diméthylpropylnitroxyde (SG1).
- 15
7. Procédé selon l'une des revendications 2 à 6, dans lequel le nitroxyde est associé à un autre agent d'arrêt de polymérisation comme une dialkylhydroxylamine.
- 20
8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que la dialkylhydroxylamine est la diéthylhydroxylamine.
9. Procédé selon la revendication 1 dans lequel chaque radical alkyle du peroxydicarbonate de dialkyle contient de 2 à 16 atomes de carbone, de préférence 6 à 16 atomes de carbone.
- 25
10. Procédé selon la revendication 9 dans lequel le peroxydicarbonate de dialkyle est le peroxydicarbonate de di(2-éthylhexyle).
- 30
11. Procédé selon la revendication 1 dans lequel le système amorceur de polymérisation comprend un peroxydicarbonate de dialkyle et un peroxy-tert-alcanoate très rapide.
- 35
12. Procédé selon la revendication 11 dans lequel le peroxy-tert-alcanoate très rapide est le peroxy-néodécanoate de 1,1-diméthyl-3-hydroxybutyle.

- 13.** Procédé selon la revendication 1 dans lequel le système amorceur de polymérisation comprend un peroxydicarbonate de dialkyle et un peroxy-tert-alcanoate rapide.
- 5 **14.** Procédé selon la revendication 1 dans lequel le système amorceur de polymérisation est un mélange d'un peroxydicarbonate de dialkyle ou d'un peroxy-tert-alcanoate rapide avec un peroxyde de diacycle.
- 10 **15.** Procédé selon la revendication 14 dans lequel le peroxy-tert-alcanoate rapide est le peroxy-néodécanoate de tert-butyle et le peroxyde de diacycle est le peroxyde de dilauroyle.
- 15 **16.** Procédé selon la revendication 1 dans lequel le système amorceur de polymérisation est un mélange de deux peroxy-tert-alcanoates rapides ou un mélange d'un peroxy-tert-alcanoate très rapide et d'un peroxy-tert-alcanoate rapide.
- 20 **17.** Procédé selon la revendication 16 dans lequel le peroxy-tert-alcanoate très rapide est le peroxy-néodécanoate de 1,1-diméthyl-3-hydroxybutyle.
- 25 **18.** Procédé selon la revendication 1 dans lequel le système amorceur de polymérisation est un peroxy-tert-alcanoate lent tel que le peroxy-pivalate de tert-butyl.
- 30 **19.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisé en ce que l'agent d'arrêt de polymérisation est utilisé à raison de 0,0001 à 0,1 partie en poids pour 100 parties en poids de chlorure de vinyle seul ou en mélange avec moins de 50 % d'un autre monomère vinylique et, de préférence, à raison de 0,00015 et 0,01 partie en poids.
- 35 **20.** Polymères et copolymères à base de chlorure de vinyle, obtenus par un procédé selon l'une des revendications 1 à 19.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In tional Application No
PCT/FR 02/01094

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F14/06 C08F2/18 C08F2/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F

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

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

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	WO 02 38632 A (CIBA SC HOLDING AG ;BRAUN DIETRICH (DE); PFAENDNER RUDOLF (DE); WA) 16 May 2002 (2002-05-16) claims 1,2; examples -----	1-7, 20



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 July 2002

Date of mailing of the international search report

08/08/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schueler, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 02/01094

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0238632 A	16-05-2002	WO 0238632 A1	16-05-2002

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

D ide Internationale No

PCT/FR 02/01094

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08F14/06 C08F2/18 C08F2/38

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08F

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

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

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
E	WO 02 38632 A (CIBA SC HOLDING AG ;BRAUN DIETRICH (DE); PFAENDNER RUDOLF (DE); WA) 16 mai 2002 (2002-05-16) revendications 1,2; exemples -----	1-7,20

☐ 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

29 juillet 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

08/08/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Schueler, D

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs à x membres de familles de brevets

De de Internationale No

PCT/FR 02/01094

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 0238632 A	16-05-2002	WO 0238632 A1	16-05-2002