

12

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

21 Numéro de dépôt: **81400058.4**

51 Int. Cl.³: **C 25 B 13/08**

22 Date de dépôt: **19.01.81**

30 Priorité: **29.01.80 FR 8001843**

43 Date de publication de la demande:
05.08.81 Bulletin 81/31

84 Etats contractants désignés:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

71 Demandeur: **RHONE-POULENC INDUSTRIES**
22, avenue Montaigne
F-75008 Paris(FR)

72 Inventeur: **Bachot, Jean**
11bis, rue Rémy Laurent
F-92260 - Fontenay-Aux-Roses(FR)

72 Inventeur: **Grosbois, Jean**
357 Parc de Cassan
F-95290 - L'Isle Adam(FR)

74 Mandataire: **Champ, Roger et al,**
RHONE POULENC Service Brevets Chimie et Polymères
B.P. 753
F-75360 Paris Cedex 08(FR)

54 **Diaphragme pour électrolyse et son procédé de préparation.**

57 **Diaphragme microporeux mouillable pour électrolyse, à base de résine fluorée.**

Ce diaphragme est préparé en provoquant dans les pores, le dépôt d'un copolymère porteur de groupes carboxyliques.

Ce diaphragme est destiné en particulier à l'électrolyse des chlorures de métaux alcalins.

DIAPHRAGME POUR ELECTROLYSE ET SON PROCEDE DE PREPARATION

La présente invention concerne un diaphragme pour électrolyse, à base de résines fluorées, présentant un caractère hydrophile marqué, ainsi que le procédé de préparation de ce diaphragme.

Depuis un certain nombre d'années, les diaphragmes conventionnels en amiante, pour électrolyse, déposés sur les cathodes des cellules destinées notamment à l'obtention de chlore et de soude, sont progressivement remplacés par des diaphragmes à base de résines fluorées contenant éventuellement des fibres de renforcement. De tels diaphragmes présentent de nombreux avantages dûs en particulier aux propriétés chimiques des résines fluorées mais aussi un inconvénient notable, également inhérent à ces résines, qui tient à leur faible mouillabilité. Ce défaut est atténué lorsque des fibres telles que l'amiante sont incorporées en proportions importantes dans les diaphragmes, mais l'on sait le danger que présente cette matière pour ses utilisateurs. De nombreuses solutions ont été proposées pour pallier cet inconvénient ; outre l'emploi de charges particulières telles que les oxydes ou hydroxydes de titane, zirconium ou aluminium ou l'amiante, on a aussi suggéré l'introduction de groupes contenant du soufre, des groupes sulfoniques en particulier, soit par traitement in situ de la résine mise en oeuvre, comme le décrit le brevet US 4.153.520, soit par addition de résine préalablement sulfonée, décrite notamment dans le brevet français publié sous le n° 2.152.988.

On a maintenant trouvé que des diaphragmes hydrophiles, c'est-à-dire facilement mouillés par un électrolyte, pouvaient être obtenus par un procédé simple qui leur confère des propriétés favorables pour l'électrolyse, particulièrement au contact de lessives concentrées.

Un des objets de l'invention est un diaphragme microporeux à base de résine fluorée, destiné notamment à l'électrolyse d'halogénure de métaux alcalins, revêtu sur au moins une partie de la surface interne des pores d'un copolymère d'acide carboxylique insaturé et de monomère insaturé non ionique.

Un autre objet de l'invention est le procédé d'obtention de ce diaphragme comprenant la formation d'une feuille poreuse à base de résine fluorée, l'imprégnation de cette feuille par un mélange

contenant au moins un acide carboxylique insaturé, au moins un monomère non ionique et au moins un initiateur de polymérisation, ce mélange présentant une faible viscosité, la copolymérisation de ce mélange, l'égouttage de la feuille après imprégnation et copoly-
5 mérisation des comonomères dans ladite feuille.

La feuille microporeuse peut être préparée par des procédés très divers, beaucoup de ces procédés étant aujourd'hui bien connus.

Les résines fluorées susceptibles d'être utilisées sont notamment
10 le polytétrafluoroéthylène, le polytrifluoroéthylène, le polyhexafluoropropylène, le polyfluorure de vinyle, le polyfluorure de vinylidène, le polyperfluoroalcoxyéthylène, les polyhalogénoéthylènes comprenant un ou deux atomes de chlore et trois ou deux atomes de fluor sur chaque motif éthylène et notamment le poly-
15 chlorotrifluoroéthylène, les polyhalogénopropylènes correspondants, les copolymères d'éthylène et/ou de propylène et d'hydrocarbones insaturés halogènes, au moins partiellement fluorés ayant 2 ou 3 atomes de carbone. Parmi ces composés, on peut citer notamment les produits connus sous les marques "TEFLON" de Du Pont de Nemours,
20 "SOREFLON" de la Société Produits Chimiques Ugine Kuhlmann, "HALAR" de Allied Chemicals Co.

Ces résines peuvent être renforcées par différentes fibres soit minérales telles que les fibres d'amiante, de verre, de quartz de zircone ou de carbone, soit organiques telles que les fibres de
25 polypropylène ou de polyéthylène éventuellement halogéné et notamment fluorés, de polyhalogénovinylidène etc....

La proportion des fibres de renforcement peut être de 0 à 200 % du poids de la résine. Comme cela a déjà été signalé ci-dessus lorsqu'une proportion d'amiante relativement élevée est
30 présente, supérieure à 30 % du poids de résine, le diaphragme a généralement une mouillabilité satisfaisante sans traitement additionnel.

La porosité globale doit être de 50 à 95 % de préférence et le diamètre moyen équivalent des pores est compris entre 0,1 et 12
35 micromètres et de préférence entre 0,2 et 6 micromètres, ce diamètre équivalent étant le diamètre d'un pore cylindrique théorique qui permet la même vitesse de passage d'un liquide faiblement

visqueux, sous une pression déterminée, que le pore réel.

Les monomères acides carboxyliques mis en oeuvre sont porteurs d'un ou deux groupes carboxyliques. Ce peut être les acides acrylique, méthacrylique, et leurs dérivés halogénés, phénylacrylique, 5 éthylacrylique, maléique, itaconique, butyl-acrylique, vinylbenzoïque etc.....Les acides acrylique et méthacrylique sont préférés.

Les monomères non ioniques peuvent être porteurs d'une seule liaison éthylénique, tels que le styrène, le méthylstyrène, l'éthylvinylbenzène, les chloro- ou fluorostyrènes, ou-méthylstyrènes, 10 ainsi que la vinylpyridine ou pyrrolidone. Ils peuvent présenter plusieurs insaturations et favoriser aussi une réticulation de la couche de polymère formée. On peut citer à titre d'exemples, les divinylbenzènes et notamment l'isomère para qui est préféré, le trivinylbenzène, les divinylnaphtalènes, les divinyléthyl ou méthylbenzènes, le trivinyl 1-3-4 cyclohexane etc... 15

On peut et préfère utiliser à la fois au moins un monomère non ionique mono-insaturé et un monomère pluri-insaturé. La proportion numérique des molécules ou motifs de ces deux types de monomères est alors comprise entre 0,1 et 10 et de préférence entre 0,4 et 20 2,5. Le mélange divinylbenzène éthylvinylbenzène disponible dans le commerce est employé avantageusement.

La proportion pondérale d'acide insaturé sur l'ensemble des comonomères carboxyliques et non ioniques est comprise entre 40 et 98 % en poids et de préférence entre 70 et 95 % et il importe que 25 ce mélange de monomères additionné éventuellement et préférentiellement de diluant, présente une faible viscosité de préférence inférieure à 2 cp de façon à pouvoir pénétrer sous une légère dépression (de 1 à 100 mmHg en-dessous de la pression atmosphérique) dans les pores du substrat microporeux. De façon à contrôler 30 la quantité de monomères introduite et la dispersion dans la porosité, un diluant inerte est additionné au mélange de monomères, notamment le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, les butanols, l'acétone, la méthylisobutylcétone, le dioxane, les chloro ou dibromométhane, les hydrocarbures aliphatiques éventuellement 35 halogénés ayant de 2 à 10 atomes de carbone, le diméthylformamide, le diméthylacétamide, le diméthylsulfoxyde etc.....L'éthanol est le diluant préféré ; en général les diluants doivent avoir une tension

de valeurs relativement faible à la température ambiante et être miscibles avec les comonomères et éventuellement avec l'eau. Pour 100 parties en poids de comonomères, on met en oeuvre de préférence de 1600 à 30 parties de diluant. Le copolymère formé à partir des 5 comonomères ainsi dilués sera présent en une couche au moins monomoléculaire sur au moins une partie de la surface interne des pores.

Un initiateur de polymérisation radicalaire est ajouté dans le mélange de comonomères ; il ne doit pas causer de polymérisation 10 sensible à température ambiante en l'absence de radiation activante (ultraviolet), mais causer une polymérisation des comonomères en un temps de préférence inférieur à 12 H, à une température inférieure à celle de ramollissement du polymère fluoré mis en oeuvre, et de préférence inférieure à 100 °C. On peut citer parmi les initiateurs 15 de polymérisation les peroxydes de benzoyle, de lauroyle, de t-butyle, de cumyle, les peracétate ou perbenzoate de t-butyle ainsi que l'azobisisobutyronitrile.

Les conditions de température de la polymérisation peuvent être adaptées au choix du diluant de façon à éviter son départ trop 20 rapide au moment de la polymérisation in situ. On peut utiliser pour cela des activateurs, par exemple la diméthylaniline qui, associée au peroxyde de benzoyle, permet d'obtenir une polymérisation vers 40°C.

Le procédé de préparation de ces diaphragmes microporeux 25 mouillables comprend donc dans sa première phase la préparation d'une feuille microporeuse. Parmi les procédés préférés pour ce faire, on peut citer ceux mettant en oeuvre des charges porophores tels que décrits dans les brevets français publiés sous les numéros 2.229.739 ; 2.280.435 ; 2.280.609 et 2.280.435 dont les descrip- 30 tions sont incorporées ici par référence. Il est également possible d'introduire une charge porophore dans un latex de résine fluorée et notamment de polytétrafluoroéthylène contenant un agent plastifiant, 900 à 1200 et de préférence 400 à 900 parties en poids de porophores, 0,5 à 2 parties d'agent plastifiant et 1 à 20 parties 35 d'eau étant ajouté dans 100 parties de résine d'un latex contenant 40 à 60 % en poids de matière sèche, de mélanger l'ensemble dans un malaxeur agité modérément c'est-à-dire dont le rotor tourne à moins

de 100 tours/mn, de préformer par laminage une feuille à l'aide de la pâte obtenue, de la sécher puis de la fritter à une température de l'ordre du point de fusion du polymère mis en oeuvre. L'agent porophore qui est de préférence du carbonate de calcium est ensuite
5 éliminé par immersion dans de l'acide qui est de préférence de l'acide acétique en solution aqueuse à 15-20 % en poids.

On peut aussi obtenir des feuilles poreuses, notamment dans le cas où le polymère fluoré mis en oeuvre est un copolymère d'éthylène et de chlorotrifluoroéthylène, ou un latex de PTFE, associé à
10 des fibres minérales ou organiques (amiante, zircone, polyoléfinés fibrillés) en dispersant le copolymère à raison de 5 à 50 % du poids de fibres dans de l'électrolyte, c'est-à-dire contenant environ 15 % de soude et 15 % de chlorure de sodium auquel on ajoute un agent tensio-actif.

15 Cette suspension est déposée sur une surface permettant la filtration ; cette surface peut être notamment une cathode perforée. Après essorage et séchage, la feuille formée lors de la filtration est chauffée jusqu'à 260°C température qui est maintenue de 30 mn à 1 heure.

20 La feuille poreuse ainsi formée est ensuite imprégnée d'un mélange de comonomères et d'initiateur de polymérisation et, en général de diluant inerte. La proportion de diluant mentionnée plus haut doit être choisie en fonction de différents autres paramètres et en particulier, de la proportion du comonomère agent de la
25 réticulation, notamment le divinylbenzène, par rapport aux acides carboxyliques insaturés et de la proportion d'initiateur de polymérisation notamment de peroxyde de benzoyle. La condition globale qui doit être respectée, et qui entraîne un choix dans la combinaison des divers autres paramètres, est que 0,1 à 6 % du
30 volume poreux total, avant la copolymérisation in situ, de la feuille microporeuse-support, soient occupés par du copolymère carboxylique. La proportion pondérale divinylbenzène peut être comprise entre 2,5 et 25 parties pour 100 parties d'acide carboxylique insaturé. Il est bon également de ne mettre en oeuvre que
35 de faibles quantités d'initiateur de polymérisation, par exemple, moins de 5 parties en poids de peroxyde de benzoyle pour 100 parties de comonomères et pas ou peu d'accélérateur de

copolymérisation telle que la diméthylaniline (moins de 2 parties).

Cette imprégnation peut se faire par exemple par immersion dans un bac contenant ce mélange liquide et filtration sous dépression de 10 à 100 mmHg.

- 5 La feuille éventuellement sur son support, et notamment sur une cathode, est alors introduite dans une enceinte où la température, ou des rayons actiniques, notamment ultraviolets, permettent l'action des initiateurs de polymérisation. Elle peut être immergée dans un liquide, l'eau par exemple. Il importe que la
- 10 température ne soit pas trop élevée, généralement inférieure à 150°C et ne modifie pas sensiblement la structure de la feuille microporeuse par départ trop rapide du diluant ou destruction du copolymère déposé. La durée de polymérisation (qui correspond environ à la durée de demi-vie de l'initiateur mis en oeuvre) est de
- 15 préférence inférieure à 12 heures.

Un moyen préféré de polymérisation est l'immersion dans de l'eau entre 40°C et 100°C.

- Le tableau I donné avec les exemples ci-après illustre clairement l'influence de divers facteurs tels que le porosité du dia-
- 20 phragme ou, ce qui en est directement la cause, la proportion d'agent porophore, le rapport pondéral entre les acides carboxyliques et les monomères non ioniques et la quantité de diluant ajouté sur la perte de charge de l'électrolyte à travers le diaphragme ou en d'autres termes sur la pression hydrostatique, due
- 25 à l'anolyte, nécessaire pour assurer une percolation satisfaisante et sur la tension électrique dans la cellule. On verra aussi que les facteurs évoqués peuvent être choisis pour atteindre un but déterminé.

- Des exemples de mise en oeuvre de l'invention sont donnés
- 30 ci-après aux seules fins d'illustration de celle-ci.

Exemple 1

- On introduit dans 167 g de latex de polytétrafluoroéthylène à 60 % d'extract sec, marque "SOREFLON", de la Société "Produits Chimiques Ugine Kuhlmann", 700 g de carbonate de calcium pulvé-
- 35 rulent, appellation commerciale "CALIBRITE 1400" de la Société OMYA et 42 g de PEROLENE (PEROLENE S P Z) en solution aqueuse à 62 g/l.

Le mélange est homogénéisé pendant 5 minutes dans un malaxeur

de type WERNER dont les rotors en forme de Z tournent à une vitesse de 45 tours/mn.

La pâte obtenue est mise en feuille au moyen d'un mélangeur à cylindres de type LESCUYER. L'épaisseur est réduite à 1,2 mm La
5 vitesse initiale de rotation des cylindres de 15 tours/mn est réduite progressivement à 5 tours/mn en 2 à 4 minutes.

La feuille ainsi formée est séchée 15 heures à 90°C puis 2 heures à 120°C et ensuite frittée dans un four à circulation d'air chaud dont la température est montée, à raison de 100°C/h, à
10 360°C où elle est maintenue 15 minutes.

Le carbonate de calcium est éliminé par immersion pendant 72 heures dans une solution aqueuse d'acide acétique à 25 % en poids additionné de 2 g/l d'agent tensio-actif fluoré de marque "ZONYL F.S.N. de E-I Du Pont De Nemours Co."

15 Le diaphragme est alors rincé à l'eau puis immergé pendant 12 heures dans de l'éthanol.

On filtre ensuite à travers le diaphragme microporeux formé la solution ci-dessous, sous une dépression de 50 mm de mercure :

	- éthanol	330 parties
20	- acide méthacrylique	100 parties
	- divinylbenzène commercial	10 parties
	- peroxyde de benzoyle	2 parties

Les parties mentionnées sont exprimées en poids.

Le divinylbenzène commercial contient 45 % en poids d'éthyl-
25 vinylbenzène et 55 % de divinylbenzène.

On provoque la copolymérisation par immersion pendant 2 heures dans de l'eau à 80°C.

Ce diaphragme auquel a été conférée une mouillabilité remarquable, est conservé dans de l'eau jusqu'à son utilisation. Il est
30 alors disposé, au contact d'une cathode, en fer tressé laminé de la Société "GANTOIS", d'une cellule d'électrolyse.

L'anode est en titane déployé revêtu d'alliage Pt-Ir.

La distance entre électrode est 5,5 mm ; elle est maintenue par un joint de caoutchouc.

35 L'électrolyte introduit dans le compartiment anodique est une saumure à 300 g/l de chlorure de sodium.

Après 200 heures de fonctionnement, les conditions de marche

étant alors stables, la température est 85°C, la densité de courant est 25 A/dm², la tension électrique est 3,35 V, la charge d'électrolyte est 40 cm. La soude du catholyte a une concentration de 123 g/l, le rendement faradique (ion OH) est 94 %.

5 Exemple comparatif

Un diaphragme microporeux préparé comme ci-dessus à l'exception du traitement par les comonomères acide carboxylique, monomères non ioniques qui ne lui est pas appliqué, est utilisé dans les mêmes conditions que celles de l'exemple 1.

- 10 Après 15 heures de fonctionnement, la tension monte à 4,0 V et la charge s'élève à 60 cm. Elle augmente ensuite très rapidement et l'électrolyse doit être arrêtée.

Exemple 2

- 15 On reproduit l'essai de l'exemple 1 en faisant varier la quantité de carbonate de calcium et la proportion des comonomères de diluant et de peroxyde du mélange d'imprégnation.

Les diverses données sont mentionnées dans le tableau I dans lequel :

- A.M = acide méthacrylique
- 20 - DVB = mélange commercial à 55 % en poids de divinylbenzène et 45 % d'éthylvinylbenzène
- PB = peroxyde de benzoyle.

Les résultats indiqués sont relevés après 200 heures de marche, sauf indication contraire.

- 25 Les deux premiers essais témoins (1 et 2) ont dû être arrêtés après 25 heures qui est le temps où ont été effectuées les mesures de charge h et de tension U . Il en est de même de l'essai 235.

- Les chiffres concernant les matières mises en oeuvre sont des parties en poids, celles de carbonates de calcium sont rapportées à 30 100 parties de polymère fluoré (sec).

La charge d'électrolyte R est la pression hydrostatique sur le diaphragme exprimée en cm ou la hauteur d'électrolyte de densité 1,2 environ, multipliée par ce dernier chiffre.

La quantité de NaOH est exprimée en gramme/litre.

- 35 Le rendement $R(OH)\%$ est un rendement faradique calculé d'après la soude formée.

$T\%$ est le pourcentage du volume poreux occupé par le polymère sec.

Tableau 1		CACO ₃ en poids		Composition du mélange en poids						Electrolyse						T %	
				Ethanol	AM	DUB	PB	U	h	NaOH	R(OH)%						
Témoin 1	500	0	0	0	0	0	0	5,0 [↗]	>50	-	-	0					
235	"	1500	100	10	2	2	2	4,25	>50	-	-	0,1					
229	"	330	"	"	"	"	"	4,15	>50	128	97.98	0,8					
223	"	80	"	"	"	"	"	3,90	>50	130	98.99	3					
253	"	1500	100	30	2	2	2	4,5	>50	-	-	0,1					
247	"	330	"	"	"	"	"	4,1	>50	140	95	2,8					
Témoin 2	700	0	0	0	0	0	0	4,0 [↗]	>50 [↗]	-	-	0					
237	"	1500	100	10	2	2	2	3,80	42	129	94	0,15					
221	"	330	"	"	"	"	"	3,35	40	120/125	94	1,5					
225	"	80	"	"	"	"	"	3,60	32	127	94	5					
255	"	1500	100	30	2	2	2	3,55	50	125/130	94	0,1					
249	"	330	"	"	"	"	"	3,80	26	130	94	3,5					
249 *	"	330	"	"	"	"	"	3,65	24	132	94	5					
Témoin 3	900	0	0	0	0	0	0	3,60 [↗]	25 [↗]	100	94	0					
239	"	1500	100	10	2	2	2	3,51	23	100	94	0,6					
233	"	330	"	"	"	"	"	3,33	18	100	34	2					
227	"	80	"	"	"	"	"	3,45	6	114	94	4,5					
257	"	1500	100	30	2	2	2	3,50	11	90	94	0,2					
251	"	330	"	"	"	"	"	3,59	7	100	94	4					

* Ajout de 1 partie de diméthyl aniline et polymérisation dans l'eau à 40°C au lieu de 80°C

REVENDEICATIONS

1. Diaphragme poreux, à base de polymères fluorés, pour électrolyse, caractérisé en ce qu'il est microporeux et revêtu sur au moins une partie de la surface interne de ses pores d'un copolymère d'acide carboxylique insaturé et de monomère insaturé non ionique.
- 5 2. Diaphragme poreux selon 1 caractérisé en ce que sa porosité est comprise entre 50 et 95 % et que le diamètre moyen équivalent des pores est compris entre 0,1 et 12 micromètres et de préférence entre 0,2 et 6 micromètres, 0,1 à 6 % du volume poreux étant occupé par du polymère sec.
- 10 3. Diaphragme poreux selon 1 ou 2 caractérisé en ce que le copolymère présent dans les pores est un copolymère d'un acide pris dans le groupe formé par les acides acrylique et méthacrylique et d'au moins deux monomères non ioniques l'un au moins étant pris dans le groupe formé par le styrène et l'éthylbenzène et l'autre
15 étant le divinylbenzène.
4. Procédé de préparation de diaphragme poreux selon 1 caractérisé en ce que l'on forme une feuille microporeuse à base de polymères fluorés, que l'on imprègne cette feuille à l'aide d'un mélange liquide comprenant au moins un acide carboxylique insaturé,
20 un monomère non ionique et un initiateur de polymérisation et que l'on provoque la copolymérisation.
5. Procédé de préparation de diaphragme poreux selon 1 caractérisé en ce que l'on met en oeuvre un mélange comprenant au moins un acide pris dans le groupe formé par l'acide acrylique et l'acide
25 méthacrylique, au moins un comonomère non ionique pris dans le groupe formé par le styrène, le divinylbenzène et un diluant.
6. Procédé de préparation de diaphragme microporeux selon 5 caractérisé en ce que le diluant mis en oeuvre est l'éthanol.
7. Procédé de préparation de diaphragme microporeux selon
30 l'une quelconque des revendications 4 à 6 caractérisé en ce que la proportion pondérale d'acide carboxylique insaturé dans le mélange des comonomères est comprise entre 40 et 98 % et de préférence entre 70 et 95 %, et que 1600 à 30 parties de diluant sont mises en oeuvre pour 100 parties en poids de comonomères, le rapport

pondéral entre le divinylbenzène et l'acide carboxylique étant tel que pour 100 parties d'acide carboxylique insaturé, 2,5 à 25 parties de divinylbenzène sont mises en oeuvre.

5 8. Procédé de préparation de diaphragme microporeux selon l'une quelconque des revendications 4 à 7 caractérisé en ce que l'imprégnation de la feuille microporeuse se fait par filtration sous légère dépression du mélange liquide contenant les comonomères à travers la dite feuille.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0033262

Numéro de la demande

EP 81 40 0058

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.3)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
A	<u>US - A - 3 694 281 (J.A. LEDUC)</u> * Colonne 3, ligne 1 - colonne 4, ligne 34; colonne 5, ligne 23 - colonne 6, ligne 4 * --	1,3	C 25 B 13/08
	<u>US - A - 3 291 632 (D.R. NIELSEN)</u> * Colonne 2, lignes 11-47; colonne 2, ligne 3 - colonne 3, ligne 44, colonne 5, exemple 2 * --	1,3-5, 7	
	<u>EP - A - 0 004 237 (RHONE-POULENC INDUSTRIES)</u> * Page 2, lignes 1-15; page 2, ligne 26 - page 3, ligne 4; page 4, ligne 5 - page 5, ligne 5; page 9, lignes 23-27* --	1,3-5, 7,8	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.3) B 01 D 13/04 C 25 B 13/04 13/08 H 01 M 2/16
	<u>FR - A - 2 361 439 (SUMITOMO ELECTRIC IND. LTD)</u> * Page 2, ligne 5 - page 4, ligne 35 * --	1	CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X: particulièrement pertinent A: arrière-plan technologique O: divulgation non-écrite P: document intercalaire T: théorie ou principe à la base de l'invention E: demande faisant interférence D: document cité dans la demande L: document cité pour d'autres raisons
	<u>FR - A - 2 024 291 (E.I. DU PONT DE NEMOURS & CO.)</u> * Page 1, lignes 6-39; page 4, ligne 33 - page 5, ligne 2 * --	1	
	<u>US - A - 4 056 447 (L. GIUFFRE et al.)</u> * Colonne 2, lignes 45-60; colonne 3, lignes 3-35; colonne 4, lignes 15-17 * -- ./.		
X Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			&: membre de la même famille, document correspondant
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
La Haye		14-04-1981	DEL PIERO

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 3)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
A	<u>GB - A - 1 213 472</u> (SIEMENS A.G.) * Page 1, ligne 60-67; page 2, exemples 1 et 2 * --		
A	<u>EP - A - 0 004 029</u> (ORONZIO DE NORA IMP. EL. SPA) * Page 4, ligne 31 - page 5, ligne 15 * --		
A	<u>FR - A - 2 364 690</u> (THE FUJIKURA CABLE WORKS LTD) * Page 2, lignes 24-35; page 4, lignes 9-26 * --		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 3)
A	<u>FR - A - 2 250 793</u> (COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE) * Page 1, lignes 27-37; page 2, lignes 22-35; page 3, lignes 12-25; page 4, ligne 34 - page 5, ligne 8 * ----		