

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11 Numéro de publication:

0 053 564
A1

12

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

21 Numéro de dépôt: **81420172.9**

51 Int. Cl.³: **C 25 C 3/26, C 25 C 7/06**

22 Date de dépôt: **25.11.81**

30 Priorité: **27.11.80 FR 8025504**

71 Demandeur: **PECHINEY UGINE KUHLMANN, 23, rue Balzac, F-75360 Paris Cedex 03 (FR)**

43 Date de publication de la demande: **09.06.82**
Bulletin 82/23

72 Inventeur: **Armand, Marcel, 2, allée de la Roseaie, F-38240 Meylan (FR)**

84 Etats contractants désignés: **AT DE GB IT SE**

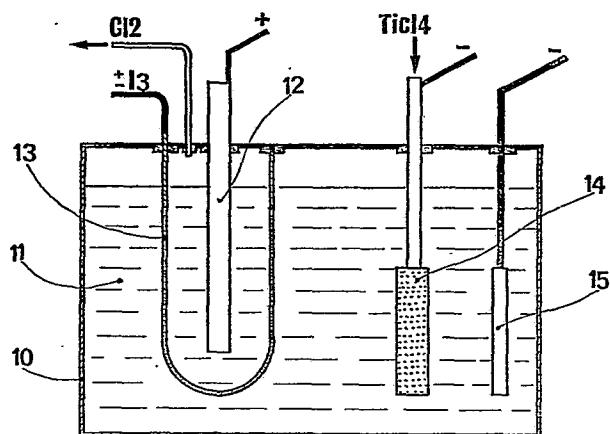
74 Mandataire: **Givord, Jean-Pierre et al, PECHINEY UGINE KUHLMANN 28, rue de Bonnel, F-69433 Lyon Cedex 3 (FR)**

54 **Procédé de contrôle de la perméabilité des diaphragmes dans la préparation de métaux polyvalents par électrolyse et cellule d'électrolyse pour la mise en oeuvre de ce procédé.**

57 Le procédé suivant l'invention concerne l'élaboration de métaux polyvalents tels que le titane, par électrolyse d'halogénures fondus.

Il consiste à contrôler la perméabilité du diaphragme (13) qui sépare l'anolyte du catolyte (11) en provoquant la croissance ou la redissolution d'un dépôt du métal à obtenir.

Le procédé s'applique, en particulier, à l'obtention du titane par électrolyse à partir de TiCl_4 .



EP 0 053 564 A1

- 1 -

PROCEDE DE CONTROLE DE LA PERMEABILITE DES DIAPHRAGMES DANS
LA PREPARATION DE METAUX POLYVALENTS PAR ELECTROLYSE ET CEL-
LULE D'ELECTROLYSE POUR LA MISE EN OEUVRE DE CE PROCEDE.

La procédé, qui fait l'objet de l'invention, concerne la préparation de métaux polyvalents tels que le titane, le zirconium, le hafnium, le vanadium, le niobium ou le tantale par électrolyse en bains de sels fondus de leurs halogénures dissous dans un ou plusieurs halogénures alcalins ou alcalino-terreux.

Ce procédé s'applique plus particulièrement à la préparation du titane par électrolyse d'un bain d'halogénures fondus.

10 Il est connu que, dans la préparation par électrolyse de tels métaux, il est nécessaire de séparer dans l'électrolyseur les zones cathodique et anodique du bain d'électrolyse au moyen d'un diaphragme.

Celui-ci doit s'opposer à la migration en direction de l'anode des ions du métal qu'on se propose de déposer à la cathode. En effet, ces ions, qui se trouvent présents, au moins pour une part d'entre eux, à des degrés d'ionisation inférieurs au degré maximal, seraient oxydés au niveau supérieur par l'action de l'halogène qui se forme au contact de l'anode et qui est également présent dans l'atmosphère au-dessus de l'anolyte.

20 Un tel mécanisme entraînerait une chute très importante du rendement de l'électrolyse.

Ce diaphragme doit, par contre, laisser passer les ions alcalins ou alcalino-terreux ainsi que les ions halogènes qui assurent le transport de la plus grande partie du courant.

D'une façon générale, la perméabilité de ce diaphragme doit être suffisante pour permettre la circulation de l'électrolyte afin d'équilibrer les pressions dans les deux compartiments, tout en faisant le plus possible obstacle au passage du métal à déposer, sous forme ionique ou non en direction du compartiment anodique.

Dans le brevet US. 2 789 943, on décrit en particulier un procédé de production de titane par électrolyse d'un bain d'halogénures fondus dans le-



- 2 -

quel on interpose entre l'anode et la cathode une structure métallique perforée de façon à séparer l'anolyte et le catolyte.

Cette structure est, de préférence, constituée d'une grille ou d'un
5 écran perforé en nickel ou alliage à base de nickel. Afin de lui donner une perméabilité suffisamment faible pour qu'elle joue le rôle de diaphragme, on la recouvre d'un dépôt électrolytique de titane dans la cellule d'électrolyse elle-même. Pour cela, on raccorde cette structure au circuit électrique d'alimentation de la cellule, de façon à lui faire
10 jouer le rôle d'une cathode. Le dépôt de titane qui se forme alors obture partiellement les trous.

Lorsque la perméabilité de la structure a été suffisamment réduite, on établit des conditions normales d'électrolyse entre anode et cathode, et
15 la structure ainsi revêtue de titane, joue le rôle d'un diaphragme efficace.

Le brevet FR. 2 423 555 décrit un autre mode de réalisation de diaphragme pour les cellules utilisées pour la préparation électrolytique de métaux
20 polyvalents. Ces diaphragmes sont, de préférence, constitués par une toile métallique de nickel sur laquelle on a effectué un dépôt électrolytique, ou non électrolytique de cobalt.

L'utilisation de ces deux types de diaphragme a montré, cependant, qu'ils
25 ne permettent pas de résoudre entièrement les problèmes qui se posent.

En effet, on constate que, quelle que soit la nature du matériau constitutif du diaphragme, il se forme sur celui-ci au cours de l'électrolyse, un dépôt du métal polyvalent présent sous forme d'halogénure dans le bain.
30 Ce dépôt est favorisé dans les cas où, comme l'enseigne le brevet US. 2 789 943, le diaphragme est raccordé électriquement au circuit d'alimentation de la cellule de façon à lui donner une polarité négative par rapport à l'anode. Mais, même lorsque le diaphragme est isolé, on constate, au moins dans certaines zones de celui-ci, la formation de dépôts du métal polyvalent.
35

L'expérience a montré que ces dépôts se forment en particulier au voisinage ou à l'intérieur des trous ou des canaux qui mettent en communication



les deux faces du diaphragme.

Aussi, constate-t-on, le plus souvent, au cours du fonctionnement de la cellule d'électrolyse, une diminution progressive de la perméabilité du
5 diaphragme.

A une telle diminution correspond tout d'abord une amélioration du rendement du courant d'électrolyse qui peut atteindre 80 %, et même davantage, comme le montre le brevet FR. 2 423 555.

10

Malheureusement, ce rendement élevé ne se maintient pas de façon prolongée et, peu à peu, au fur et à mesure de la poursuite de l'électrolyse, on constate, d'une part, une augmentation de la tension aux bornes de la cellule et, d'autre part, une chute du rendement du courant. Ce phénomène
15 ne résulte du colmatage presque total des pores du diaphragme par le métal polyvalent.

20

La liaison entre anolyte et catolyte est progressivement coupée et le diaphragme se met à fonctionner comme une électrode bipolaire. Il en résulte, le plus souvent, une destruction du diaphragme, soit par corrosion, soit par écrasement.

25

On a donc recherché un procédé permettant d'éviter de tels inconvénients et, en particulier, de prolonger considérablement la durée de vie des diaphragmes utilisés pour la préparation des métaux polyvalents par électrolyse.

30

Un tel procédé doit permettre aussi de maintenir un rendement en courant élevé, aussi bien en ce qui concerne le dépôt du métal polyvalent à la cathode qu'en ce qui concerne le dégagement d'halogène à l'anode. Il doit, enfin, permettre de maintenir la tension aux bornes de la cellule d'électrolyse dans les limites déterminées correspondant à des conditions d'exploitation voisines de l'optimum.

35

Le procédé, qui fait l'objet de l'invention, consiste à contrôler la perméabilité du diaphragme d'une cellule d'électrolyse pour la préparation des métaux polyvalents tels que Ti, Zr, Hf, V, Nb et Ta, grâce à la formation d'un dépôt du métal à obtenir sur ce diaphragme et à maintenir



- 4 -

cette perméabilité à une valeur optimale en asservissant la croissance ou la redissolution partielle de ce dépôt à la chute de tension dans l'électrolyte imprégnant le diaphragme ou à une valeur liée à cette chute de tension de façon à maintenir celle-ci dans des limites déterminées.

5

Cette croissance ou cette redissolution partielle d'un dépôt d'un métal polyvalent est effectuée sans interrompre le fonctionnement de l'électrolyse, de façon continue ou discontinue à vitesse constante ou variable.

10 Un mode particulièrement avantageux de contrôler la perméabilité du diaphragme suivant l'invention, consiste à faire passer dans le diaphragme un courant électrique dans un sens ou dans l'autre de façon qu'il y ait, soit croissance du dépôt du métal polyvalent sur le diaphragme, soit redissolution de ce dépôt, le sens et l'intensité de ce courant étant as-
15 servis à la variation de la chute de tension dans l'électrolyte imprégnant le diaphragme.

Les exemples et les figures ci-après décrivent de façon plus détaillée les caractéristiques du procédé suivant l'invention et les principaux
20 modes de mise en oeuvre de celui-ci.

La figure 1 est un schéma d'une cellule d'électrolyse à diaphragme pour la préparation d'un métal polyvalent tel que le titane.

La figure 2 est un diagramme de la répartition des potentiels dans une
25 cellule à diaphragme du type de la figure 1, utilisée pour la préparation électrolytique du titane à partir d'un électrolyte à base de chlorures fondus.

La figure 3 est un schéma d'un mode de mise en oeuvre du procédé suivant l'invention appliqué à une cellule d'électrolyse à diaphragme du type de
30 la figure 1.

Bien que l'exemple ci-après concerne particulièrement la préparation du titane, le procédé s'applique aussi à l'élaboration d'autres métaux polyvalents tels que, en particulier, Zr, Hf, V, Nb et Ta ...

35

La figure 1 est le schéma d'une cellule d'électrolyse à diaphragme, convenant en particulier pour la préparation par électrolyse du titane, dont la disposition générale est analogue à celle décrite dans le rapport USMI

n° 7648-1972 intitulé "Use of composite diaphragm in the Electrowinning of titanium" (fig. 1, p. 3).

Cette cellule comporte un récipient (1) en acier réfractaire chauffé de l'extérieur par des moyens connus et non décrits qui permettent de porter l'électrolyte (2) à une température d'environ 550°C. Celui-ci est constitué d'un mélange eutectique LiClKCl contenant en solution du titane, sous forme de chlorures à une concentration d'environ 1 à 3 % en poids de Ti.

10

Une anode (3) en graphite plonge dans l'électrolyte et est entourée d'un diaphragme (4). Cette anode est raccordée par une tige (5) au pôle positif d'une source de courant non représentée. Une cathode d'alimentation est constituée par un tube (6) en acier doux raccordé au pôle négatif d'une source de courant non représentée. Cette cathode est alimentée en TiCl_4 par le tube de liaison (7) à partir d'un système d'injection non représenté. L'extrémité du tube (6) comporte une zone perforée (8) également en acier doux immergée dans l'électrolyte.

Enfin, une cathode de dépôt (9) en acier doux est raccordée également au pôle négatif de la source de courant. Un dispositif répartiteur du courant, non représenté, permet de fixer le rapport entre les courants I_1 et I_2 qui traversent respectivement les cathodes d'alimentation (6) et de dépôt (9). Le courant qui traverse l'anode a une intensité I égale à $I_1 + I_2$.

On utilise comme diaphragme (4) une grille en Ni qui a été revêtue d'un dépôt de Ti par une méthode convenable, telle que celle décrite dans le brevet US. n° 2 789 943, de façon à réduire la perméabilité jusqu'au niveau souhaité.

La quantité de TiCl_4 injectée à travers la cathode d'alimentation est telle que la concentration en Ti dissous dans l'électrolyte soit maintenue de préférence dans l'intervalle de concentration de 1 à 3 % en poids de Ti.

Pour un rendement de dépôt cathodique de 100 %, la quantité de TiCl_4 introduite en grammes par heure pour un courant d'électrolyse de I (ampère-

res) est $1,772 \times I$.

Bien qu'on ne connaisse pas exactement la nature des ions titane présents dans le catolyte, tout se passe comme si, dans ces conditions, le titane était présent en majorité sous forme d'ions bivalents.

Comme cela a été expliqué plus haut, on constate, dans le cas où le diaphragme est isolé du circuit d'alimentation en courant électrique de la cellule, que, au fur et à mesure de l'électrolyse, ce diaphragme se colmate, c'est-à-dire qu'il se forme un dépôt de titane qui obstrue les pores.

Le diagramme de la figure 2 montre la répartition des potentiels dans la cellule d'électrolyse pendant son fonctionnement. Sur cette figure, on a représenté en ordonnée le potentiel (P) qui existe dans la cellule d'électrolyse en fonctionnement dans l'intervalle entre cathode et anode, représenté en abscisse. La cathode C, le diaphragme D et l'anode A sont figurés de façon schématique.

Les tronçons de droites a, b et c représentent respectivement les variations de potentiel qui se produisent dans le catolyte, dans l'électrolyte qui imprègne le diaphragme et dans l'anolyte. Enfin, les vecteurs verticaux P_1 , P_2 , P_3 et P_4 représentent respectivement les différences de potentiel entre la cathode, les faces cathodique et anodique du diaphragme et l'anode vis-à-vis de l'électrolyte en contact.

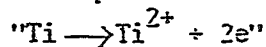
A travers le diaphragme, la variation du potentiel "b" est égale au produit de I (courant d'électrolyse) par R_D (résistance de l'électrolyte qui imprègne le diaphragme). $I \times R_D$ varie en sens inverse de la perméabilité.

Les études effectuées par la demanderesse ont montré que le diaphragme, qui est revêtu sur sa majeure partie de titane, tend à se comporter vis-à-vis de l'électrolyte, comme une électrode de titane et qu'il est constamment en équilibre de potentiel par rapport à cet électrolyte. Côté cathodique, ce potentiel d'équilibre P_2 est défini par la formule bien connue des électrochimistes :

$$P_2 = e_o \frac{Ti^{2+}/Ti^0}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Ti^{2+}} \text{ cathodique}$$



- 7 -
 Dans cette formule : " $e_o^{Ti^{2+}/Ti^0}$ " représente le potentiel normal correspondant à la réaction chimique =



" $a_{Ti^{2+}}$ cathodique" représente l'activité des ions Ti^{2+} dans le catolyte.

5

Côté anodique, le potentiel d'équilibre du diaphragme P_3 par rapport à l'anolyte est défini par la formule :

$$P_3 = e_o^{Ti^{2+}/Ti^0} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Ti^{2+}}^{anodique}.$$

10

Dans cette formule, les conventions sont les mêmes que dans la précédente

et " $a_{Ti^{2+}}$ anodique" représente l'activité des ions Ti^{2+} dans l'anolyte.

15 En fonctionnement normal et, à un instant donné, du fait de la conductivité électronique élevée du matériau constituant le diaphragme, on a :

$$e_o^{Ti^{2+}/Ti^0} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Ti^{2+}}^{cathodique} - IR_D = e_o^{Ti^{2+}/Ti^0} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Ti^{2+}}^{anodique}.$$

20 Toute variation de $a_{Ti^{2+}}^{cathodique}$ entraîne automatiquement un rétablissement de l'équilibre, donc une variation de $a_{Ti^{2+}}^{anodique}$ par dissolution ou dépôt de titane métallique dans les pores du diaphragme.

En simplifiant la relation 1, on obtient :

25

$$\frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Ti^{2+}}^{cathodique}}{a_{Ti^{2+}}^{anodique}} = IR_D$$

IR_D est donc une mesure de l'efficacité du diaphragme en tant que moyen
 30 de faire obstacle à la diffusion des ions titane vers l'anolyte.

Au cours de l'électrolyse, on constate généralement une diminution de la porosité du diaphragme et, donc, une augmentation progressive de IR_D , ce qui est d'abord favorable au rendement. Mais, il existe une limite définie
 35 nie par l'égalité :

$$e_o^{Ti^{2+}/Ti^0} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Ti^{2+}}^{cathodique} - IR_D = e_o^{X^+/X^0}$$

où $e_o^{X^+/X^0}$ représente le potentiel de dépôt du métal alcalin ou alcalino



terreux "X" de l'électrolyte, le plus facile à déposer dans les conditions opératoires.

Au-delà de cette limite, le diaphragme devient bipolaire et un dépôt d'alcalin ou d'alcalino-terreux apparaît sur la face du diaphragme en regard de l'anode. Le rendement en courant côté anodique s'effondre alors rapidement par recombinaison du chlore dégagé à l'anode avec les alcalins formés. Par ailleurs, sur l'autre face du diaphragme, des ions chlore se déchargent qui provoquent une attaque rapide de ce diaphragme.

10

De même, une perméabilité trop élevée du diaphragme n'est pas souhaitable car la diffusion des ions Ti du catolyte vers l'anolyte en quantité trop importante conduirait à une trop grande baisse du rendement.

15 Pour éviter ces inconvénients, le procédé de contrôle de la perméabilité du diaphragme suivant l'invention consiste à contrôler le dépôt de titane qui s'y effectue plus ou moins naturellement soit en vue de l'accroître, soit en vue de le redissoudre partiellement, cette croissance ou cette redissolution étant asservies à la variation de la chute de tension à travers l'électrolyte qui imprègne le diaphragme. Il est ainsi possible, de façon extrêmement simple, de choisir par avance, en fonction des caractéristiques de la cellule, une valeur spéciale de cette chute de potentiel et de maintenir celle-ci à l'intérieur d'une fourchette déterminée.

25

Dans la pratique, on doit maintenir la chute de potentiel à travers le diaphragme au-dessous d'une limite supérieure, de l'ordre du volt, qui correspond à la différence entre le potentiel de dépôt de Ti^{2+} et celui du métal alcalin ou alcalino-terreux. L'expérience a montré que le rendement est d'autant meilleur que la chute de potentiel à travers le diaphragme est plus proche de cette limite supérieure, à condition cependant que la perméabilité reste suffisante pour assurer l'équilibre des pressions entre les deux compartiments.

35 Il est possible de mesurer une valeur très proche de cette chute de potentiel en disposant de part et d'autre du diaphragme, et à son voisinage immédiat, mais sans contact avec celui-ci, deux électrodes de référence (par exemple des électrodes sensibles aux ions Cl telles que des électro-

des Ag/AgCl), plongées l'une dans le catolyte, l'autre dans l'anolyte et reliées à un voltmètre à grande résistance interne. Le fonctionnement du dispositif de contrôle de la perméabilité du diaphragme sera, de façon bien connue de l'homme de l'art, asservi aux variations de la

5 chute de potentiel indiquée par le voltmètre, de façon à maintenir celle-ci dans les limites voulues. On pourra ainsi, de façon beaucoup plus simple, mesurer en continu la différence de potentiel existant entre le diaphragme et l'anode au moyen d'un voltmètre d'un même type et comparer cette différence de potentiel à un potentiel de référence

10 qui sera, le plus souvent, celui qui aura été mesuré dans la période suivant la mise en service du diaphragme où sa perméabilité était considérée comme ayant atteint un niveau satisfaisant. Il suffira alors d'asservir la croissance ou la redissolution du dépôt de titane dans les pores du diaphragme aux variations de la différence entre la tension mesurée et la tension de référence.

15

De toutes façons, cette différence ne devra pas dépasser la valeur qui correspondrait à la décharge des ions alcalins sur le diaphragme.

20 D'autres moyens de mesure, soit directement de la chute de potentiel à travers l'électrolyte qui imprègne le diaphragme, soit d'une variable fonction de cette chute de potentiel, peuvent être envisagés.

Un dispositif particulièrement avantageux représenté figure 3 consiste

25 à connecter le diaphragme à une source de courant capable d'assurer le passage de ce courant dans les deux sens, l'autre pôle de cette source étant relié à la cathode.

Comme on le voit, la figure 3 représente de façon schématique une cellule d'électrolyse dont la conception dérive de celle de la cellule de la

30 figure 1.

La cellule d'électrolyse métallique (10) contient l'électrolyte (11) dont la composition est analogue à celle de celui décrit plus haut pour

35 la préparation du titane.

L'anode (12) est entourée d'un diaphragme (15).

L'anode est reliée, comme d'habitude, au pôle positif d'une première

- 10 -

source de courant non représentée, dont le pôle négatif est relié aux cathodes. Le diaphragme est relié soit au pôle positif soit au pôle négatif d'une deuxième source de courant non représentée, dont l'autre pôle est relié à la cathode, et qui est capable d'assurer le passage à travers ce diaphragme d'un courant I_3 dans le sens voulu.

La cathode d'alimentation en $TiCl_4$ (14) et la cathode de dépôt (15) sont analogues à celles déjà décrites à la figure 1.

On peut ainsi injecter à travers le diaphragme un courant I_3 qui traverse le catolyte en se retranchant ou en s'ajoutant au courant I issu de l'anode. Ce courant I_3 provoque, suivant son sens de passage, le dépôt ou la remise en solution du titane sur le diaphragme et permet ainsi d'assurer et de maintenir la perméabilité du diaphragme à sa valeur optimale.

15

Un dispositif connu de l'homme de l'art permet de réaliser l'asservissement du sens et de l'intensité I_3 du courant injecté dans le diaphragme à la variation de la chute de tension IR_p , à travers l'électrolyte imprégnant celui-ci, qui est détectée par l'un des moyens décrits précédemment et, par exemple, par la mesure en continu de la différence de potentiel entre le diaphragme et l'anode. L'injection du courant I_3 à travers le diaphragme est commencée dès que la chute de tension à travers l'électrolyte imprégnant celui-ci s'écarte dans un sens ou dans l'autre de la tension de référence. L'asservissement permet d'injecter dans le sens voulu un courant I_3 d'autant plus intense que l'écart entre la chute de tension à travers l'électrolyte imprégnant le diaphragme et la tension de référence est plus grand. On s'arrange pour que le processus soit autorégulateur, c'est-à-dire pour que l'augmentation de l'intensité du courant en fonction de l'écart de tension soit supérieure à la valeur strictement nécessaire, afin d'accélérer le dépôt ou la dissolution et de favoriser ainsi, dans la mesure du possible, un retour aux conditions normales de perméabilité du diaphragme.

Le courant I_3 peut, éventuellement, être prélevé en parallèle sur la source de courant alimentant la cellule, des moyens de régulation et d'inversion indépendants permettant d'asservir ce courant en sens et en intensité aux variations de chute de tension dans l'électrolyte imprégnant le diaphragme, comme expliqué plus haut.



- 11 -

Le moyen de contrôle de la perméabilité du diaphragme suivant l'invention qui vient d'être décrit, peut s'appliquer non seulement au cas du titane, mais aussi à celui de l'élaboration par électrolyse d'autres métaux polyvalents tels que le zirconium, le hafnium, le vanadium, le niobium ou le tantale.

De nombreuses variantes peuvent être apportées au mode de réalisation du procédé de contrôle de la perméabilité du diaphragme sans sortir du domaine de l'invention.



REVENDICATIONS

- 1°/ - Procédé de contrôle de la perméabilité du diaphragme d'une cellule d'électrolyse pour la préparation de métaux polyvalents tels que Ti, Zr, Hf, V, Nb ou Ta, à partir d'un électrolyte à base d'halogénures métalliques fondus, ce diaphragme étant recouvert d'un dépôt du métal à obtenir, 5 caractérisé en ce que ce contrôle est assuré par un processus de croissance ou de redissolution du dépôt, qui est asservi à la chute de potentiel dans l'électrolyte imprégnant le diaphragme, ou à une valeur liée à cette chute de potentiel, de façon à la maintenir à l'intérieur de limites déterminées.
- 10 2°/ - Procédé suivant revendication 1, caractérisé en ce que le processus consiste en l'injection d'un courant continu dans le diaphragme, l'intensité et le sens de ce courant étant asservis à la chute de potentiel de l'électrolyte imprégnant le diaphragme ou à une variable liée à cette 15 chute de potentiel.
- 3°/ - Procédé suivant revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que, dans le cas de l'électrolyse du titane, la variable mesurée est la différence de potentiel entre deux électrodes de référence plongées dans l'électro- 20 lyte de part et d'autre du diaphragme.
- 4°/ - Procédé suivant l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la variable mesurée est la différence de potentiel entre anode et diaphragme.
- 25 5°/ - Cellule d'électrolyse pour l'élaboration du titane suivant l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle comporte deux électrodes de référence disposées de part et d'autre du diaphragme reliées à un dispositif de mesure de leur différence de potentiel.

1 - 3

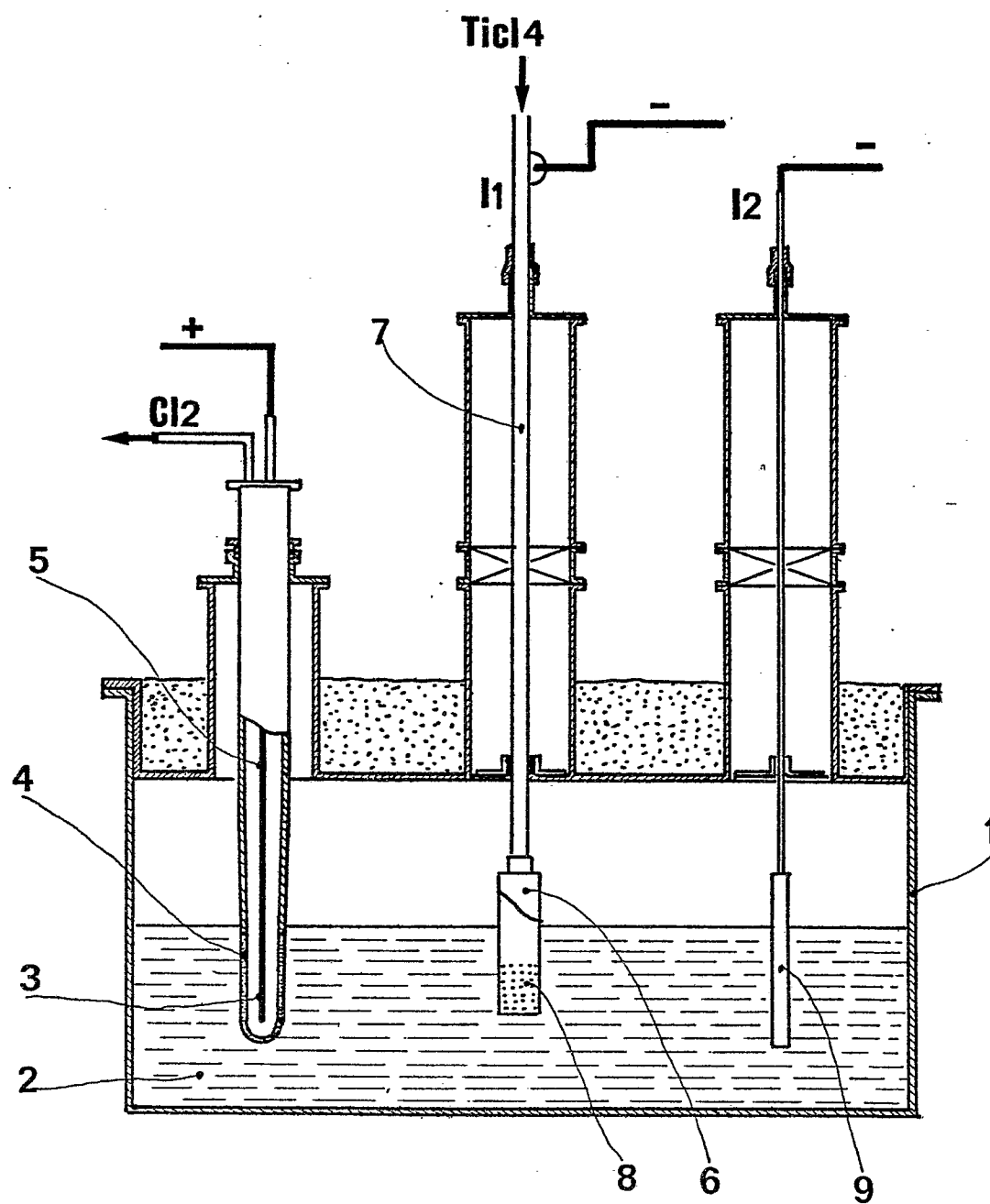


fig.1

2-3

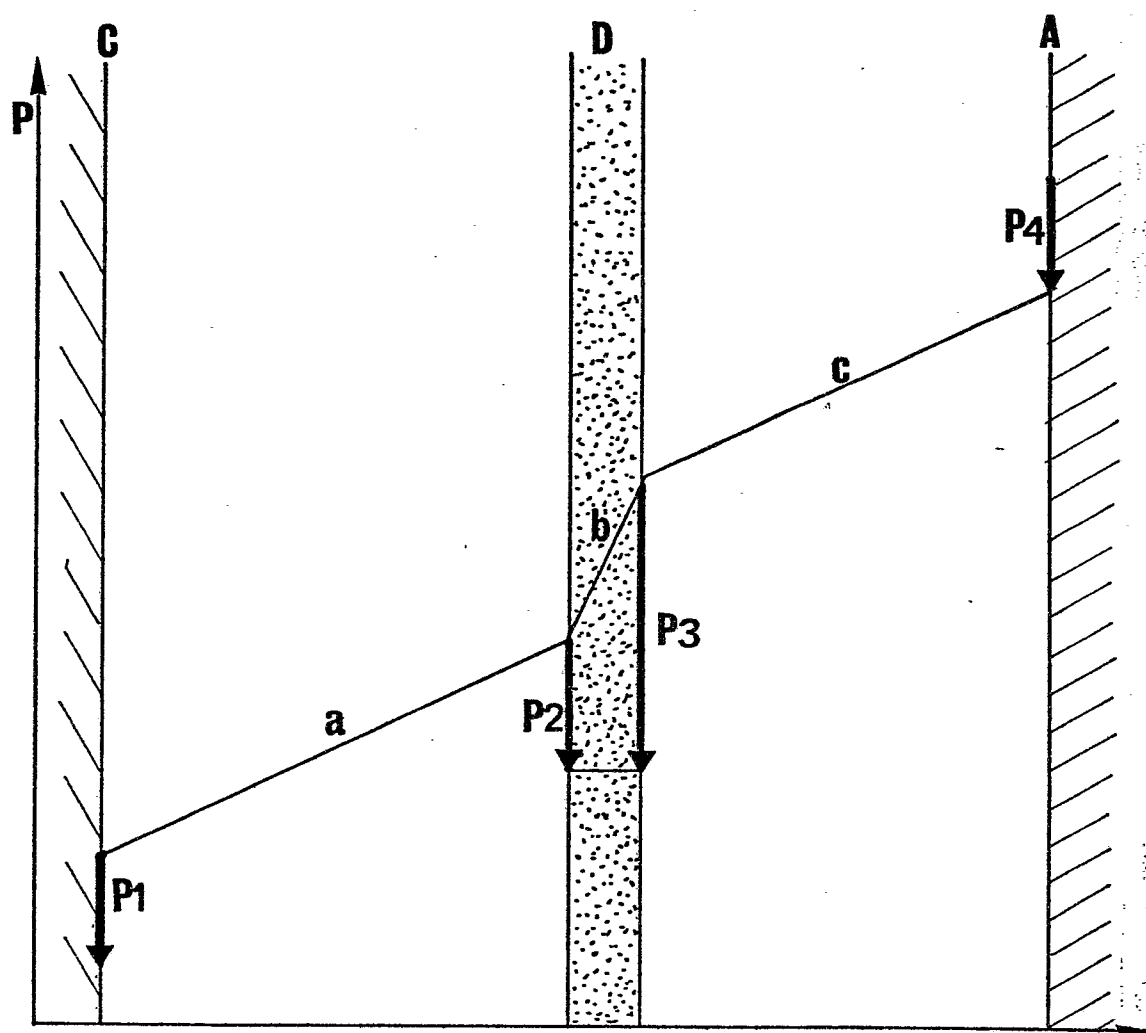
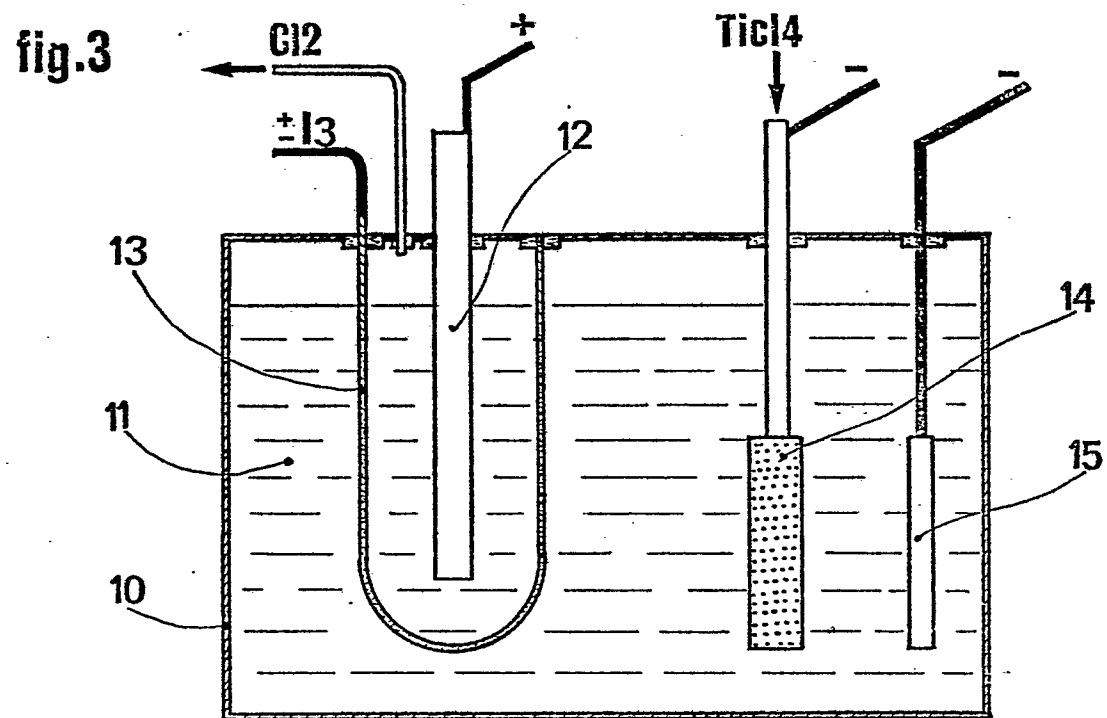


fig.2

3 - 3



0053564



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 81 42 0172

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	
DA	FR - A - 2 423 555 (C.K. BON)		
DA	FR - A - 1 149 544 (W.W. KITTEL-BERGER) * Pages 3,4; résumé *	1	C 25 C 3/26 7/06
	--		
A	FR - A - 2 405 311 (R.S. LITVAK) ----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 3)
			C 25 C 3/28 3/26 7/04 7/06
			CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES
			X: particulièrement pertinent à lui seul Y: particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A: arrière-plan technologique O: divulgation non-écrite P: document intercalaire T: théorie ou principe à la base de l'invention E: document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D: cité dans la demande L: cité pour d'autres raisons
			&: membre de la même famille, document correspondant
<input checked="" type="checkbox"/> Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 10-02-1982	Examineur GROSEILLER