

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑰ Numéro de dépôt: **84401271.6**

⑥ Int. Cl.⁴: **C 25 B 11/04**

⑱ Date de dépôt: **20.06.84**

⑳ Priorité: **22.06.83 FR 8310291**

⑦ Demandeur: **ATOCHEM, 12/16, allée des Vosges,
F-92400 Courbevoie (FR)**

㉑ Date de publication de la demande: **30.01.85**
Bulletin 85/5

⑧ Inventeur: **Bachot, Jean, 11bis, rue Remi Laurent,
F-92260 Fontenay-aux-Roses (FR)**
Inventeur: **Grosbols, Jean, 357 Parc de Cassan,
F-95290 l'Isle Adam (FR)**

㉒ Etats contractants désignés: **AT BE CH DE FR GB IT LI
LU NL SE**

⑨ Mandataire: **Rochet, Michel et al, ATOCHEM
Département Propriété Industrielle Cédex 22,
F-92091 Paris la Défense (FR)**

㉓ **Matériau à base de fibres conductrices, sa fabrication et son utilisation notamment pour la réalisation d'éléments cathodiques.**

㉔ L'invention concerne des matériaux constitués par des nappes de fibres et plus précisément des nappes de fibres conductrices de l'électricité, liées au moyen d'un polymère fluoré.

Elle concerne également un procédé de fabrication de ces nappes à partir de suspensions contenant les fibres, le polymère fluoré et, en vue de certaines applications, des additifs tels que des agents électrocatalytiques.

Ces nappes de fibres, et notamment celles renfermant des agents électrocatalyseurs sont utilisables pour la réalisation d'éléments cathodiques pour cellules d'électrolyse.

EP 0 132 425 A1

MATERIAU A BASE DE FIBRES CONDUCTRICES, SA FABRICATION
ET SON UTILISATION NOTAMMENT POUR LA REALISATION
D'ELEMENTS CATHODIQUES

5

La présente invention a pour objet un matériau utilisable notamment pour la réalisation de l'élément cathodique d'une cellule d'électrolyse, et en particulier d'une cellule d'électrolyse de solutions aqueuses d'halogénures alcalins. Elle concerne également l'élément cathodique comprenant ledit matériau. L'invention s'applique aussi au procédé de fabrication desdits matériaux et desdits éléments cathodiques.

Le matériau sur lequel porte en premier lieu l'invention est constitué par une nappe comprenant des fibres et un liant, cette nappe étant caractérisée en ce qu'une partie au moins des fibres est constituée de fibres conductrices de l'électricité, en ce que le liant est choisi parmi les polymères fluorés et en ce que la résistivité est inférieure à $0,4 \Omega \cdot \text{cm}$ et de préférence inférieure à $0,1 \Omega \cdot \text{cm}$.

Au sens de l'invention, on désigne par nappe un assemblage tridimensionnel dont l'épaisseur est sensiblement plus faible que la plus petite des autres dimensions, ledit assemblage pouvant ou non présenter deux surfaces parallèles. Ces nappes présentent généralement des surfaces sensiblement planes et rectilignes mais peuvent aussi présenter les formes les plus diverses, ladite forme pouvant notamment être déterminée par la forme du matériau auquel la nappe pourra être associée, ainsi qu'il sera précisé plus loin.

A titre purement informatif, et dans l'hypothèse d'une utilisation des nappes selon l'invention en vue de la réalisation de l'élément cathodique d'une cellule d'électrolyse du chlorure de sodium, l'épaisseur de cette nappe peut être comprise entre 0,1 et 5 mm, l'une des grandes dimensions, qui peut sensiblement correspondre à la hauteur de l'élément cathodique, pouvant atteindre 1 m, voire davantage, l'autre grande dimension, qui peut correspondre sensiblement au périmètre dudit élément pouvant atteindre plusieurs dizaines de mètres. Il doit être rappelé que ces valeurs sont indiquées présentement dans le but unique de donner un ordre de grandeur de nappes conformes à l'invention mais il est évident que de telles

indications ne sauraient en aucune manière limiter le domaine concerné par la présente invention à des nappes de dimensions précises.

Ainsi qu'il a été précisé, l'un des constituants des nappes
5 selon l'invention est constitué par des fibres dont une partie au moins sont des fibres conductrices de l'électricité. Le choix des fibres conductrices et leur éventuelle association avec des fibres non conductrices procèdent de divers critères et notamment du respect de la valeur choisie pour la résistance électrique de la nappe
10 finale, compte tenu de la présence du liant polyfluorooléfines.

On désignera présentement par fibres conductrices de l'électricité tout matériau sous forme de filament dont le diamètre est généralement inférieur à 1 mm et de préférence compris entre 10^{-5} et 0,1 mm et dont la longueur est supérieure à 0,5 mm et de préférence
15 comprise entre 1 et 20 mm, ledit matériau présentant une résistivité égale ou inférieure à 0,4 Ω .cm.

De telles fibres peuvent être entièrement constituées par un matériau intrinsèquement conducteur de l'électricité ; à titre d'exemples de tels matériaux on peut citer les fibres métalliques, et
20 en particulier les fibres de fer, d'alliages ferreux ou de nickel ou les fibres de carbone. On peut également utiliser des fibres issues de matériau non conducteur de l'électricité mais rendues conductrices par un traitement : on peut à titre d'exemple citer les fibres d'amiante, rendues conductrices par dépôt chimique ou électrochimique
25 d'un métal tel que nickel, ou les fibres de zircon (Zr O₂), rendues conductrices par nickelage. Dans le cas de fibres rendues conductrices par traitement, on effectuera celui-ci dans des conditions telles que la fibre en résultant présente la résistivité mentionnée ci-avant.

30 Il doit être noté que ce traitement de fibres, et en particulier le nickelage mentionné ci-avant non seulement permet d'augmenter la conductibilité de fibres et de la nappe en résultant mais joue un rôle électrocatalytique certain : des informations plus générales sur les agents électrocatalytiques seront données plus loin.

35 Il va sans dire qu'on peut associer dans les nappes conformes à l'invention les deux types de fibres, à savoir les fibres intrinsèquement conductrices et les fibres rendues conductrices, ainsi qu'il a été exposé ci-avant. Il doit être aussi entendu que l'invention

englobe l'emploi de fibres intrinsèquement conductrices c'est-à-dire présentant la valeur maximum de résistivité mentionnée ci-avant, ces fibres ayant elles-mêmes subi un traitement tel que par exemple un
5 nickelage pour augmenter leur conductibilité.

Sous réserve de respecter les valeurs de maximum de résistivité mentionnées précédemment, les fibres conductrices peuvent être associées à des fibres non conductrices de l'électricité, cette expression désignant, par hypothèse, tout filament dont la résis-
10 tivité est supérieure à $0,4 \Omega \cdot \text{cm}$. D'une manière générale, ces fibres ont un diamètre inférieur à 1 mm et de préférence compris entre 10^{-5} et 0,1 mm et une longueur supérieure à 0,5 mm et plus généralement comprise entre 1 et 20 mm.

L'emploi de fibres non conductrices peut répondre à divers
15 impératifs et notamment peut être justifié par les propriétés mécaniques souhaitées pour la nappe de fibres. A titre d'illustration de fibres non conductrices au sens de l'invention, on mentionnera notamment les fibres minérales telles que les fibres d'amiante, fibres de verre, fibres de quartz, fibres de zircon, ou les fibres
20 organiques telles que les fibres de polypropylène ou de polyéthylène, éventuellement halogéné et notamment fluoré, les fibres de polyhalogénovinylidène et notamment polyfluorure de vinylidène ou encore les fibres des polymères fluorés dont il sera question plus loin à propos du liant des nappes conformes à l'invention.

25 Bien que cette donnée n'ait qu'une valeur indicative et non pas limitative, on a constaté qu'il était avantageux, lorsque la nappe de fibres est destinée à une application comme élément cathodique d'une cellule d'électrolyse du chlorure de sodium, d'associer effectivement des fibres non conductrices et en particulier des fibres d'amiante
30 aux fibres conductrices, lesquelles pouvant avantageusement être constituées par des fibres de carbone. Dans une telle association, les fibres d'amiante et plus généralement les fibres non conductrices peuvent représenter jusqu'à 90 % et de préférence 20 à 70 % du poids de l'ensemble fibres conductrices/fibres non conductrices.

35 Le liant des nappes conformes à l'invention est constitué par un polymère fluoré. L'expression polymère fluoré désigne présentement un homopolymère ou un copolymère dérivé(s) au moins en partie de monomères oléfiniques totalement substitués avec des atomes de fluor, ou

totallement substitués avec une combinaison d'atomes de fluor et de l'un au moins des atomes de chlore, brome ou iode par monomère.

Des exemples d'homo- ou copolymères fluorés peuvent être constitués par les polymères et copolymères dérivés de tétrafluoroéthylène, hexafluoropropylène, chlorotrifluoroéthylène, bromotrifluoroéthylène.

De tels polymères fluorés peuvent aussi contenir jusqu'à 75 moles pour cent de motifs dérivés d'autres monomères éthyléniquement insaturés contenant au moins autant d'atomes de fluor que d'atomes de carbone, comme par exemple le (di)fluorure de vinylidène, les esters de vinyle et de perfluoroalkyle, tel que le perfluoroalcoxyéthylène.

On peut naturellement utiliser dans l'invention plusieurs homo- ou copolymères fluorés tels que définis ci-avant. Il va sans dire qu'on ne sortirait pas du cadre de l'invention en associant à ces polymères fluorés une faible quantité, par exemple jusqu'à 10 ou 15% en poids de polymères dont la molécule ne renferme pas d'atomes de fluor, comme par exemple du polypropylène.

Le polymère fluoré est utilisé présentement en tant que liant des fibres définies précédemment. Il sera précisé plus loin les différents modes de mise en oeuvre dudit liant. Il sera simplement indiqué ici que, dans les nappes conformes à l'invention, le polymère fluoré peut représenter jusqu'à 60 % du poids total de la nappe c'est-à-dire fibres (fibres conductrices, éventuellement associées aux fibres non conductrices) + liant, ce taux étant plus généralement compris entre 5 et 50 %.

Les nappes conformes à l'invention ont été définies ci-avant par leurs constituants essentiels, à savoir les fibres et le liant. En fonction des différentes applications auxquelles ces nappes seront destinées, elles peuvent, à l'un ou l'autre moment de leur existence renfermer d'autres matériaux ou additifs. Ces matériaux ou additifs sont énumérés ci-après étant précisé que les additifs peuvent être présents simultanément ou au contraire se succéder au sein de la nappe, dans le cas de traitements effectués sur ladite nappe.

A titre donc purement illustratif, on mentionnera en premier lieu des produits ne se présentant pas sous forme de fibres et susceptibles soit d'améliorer la conductivité électrique de la nappe, soit d'augmenter ses propriétés mécaniques : de tels matériaux

peuvent notamment être constitués par des poudres, qu'il s'agisse de poudres conductrices telles que les poudres de graphite, nickel, fer ou magnétite ou de poudres non conductrices, la notion de poudre désignant un produit dont la granulométrie est inférieure à 50 μm et la conductivité étant appréciée comme dans le cas des fibres. Ces poudres et notamment les poudres non conductrices, qui peuvent consister par exemple de poudres d'amiante ou d'oxyde hydraté peuvent contribuer avec le liant à obtenir la cohésion de la nappe de fibres. A titre purement indicatif, la quantité d'additif en poudre peut atteindre 30 % du poids de l'ensemble fibres conductrices + polymère fluoré.

Les nappes peuvent également renfermer un ou plusieurs agents électrocatalytiques. L'utilisation de tels catalyseurs, qui peuvent se présenter sous forme de poudre dont la granulométrie peut varier par exemple entre 1 et 100 μm permet de cumuler les avantages liés à l'utilisation d'une cathode élémentaire comportant directement un dépôt d'agent électrocatalytique (gain de tension de l'ordre de 150 mV dans le cas d'une électrolyse de chlorure de sodium) et les avantages liés à l'emploi des nappes de fibres au niveau répartition du courant, support de diaphragme, etc ...

A titre d'illustration de tels agents électrocatalytiques, on mentionnera notamment les métaux de groupe du platine, et en particulier le platine lui-même et le palladium, les alliages et couples nickel-zinc, nickel-aluminium, titane-nickel, molybdène-nickel, soufre-nickel, nickel-phosphore, cobalt-molybdène, lanthane-nickel.

A titre purement indicatif, la quantité d'agent électrocatalytique, sous quelque forme qu'il se présente, peut représenter jusqu'à 50 % du poids de la nappe liée et plus généralement de 1 à 30 % de ce poids, selon la nature du catalyseur.

Les nappes peuvent aussi renfermer des agents hydrophiles. L'utilisation de tels agents est notamment recommandée lorsque la nappe sera utilisée en milieu aqueux comme par exemple dans un procédé d'électrolyse de solutions aqueuses de chlorure de sodium. L'agent hydrophile contribue à améliorer la mouillabilité de la nappe de fibres en contrebalançant en quelque sorte le caractère fortement hydrophobe des polymères fluorés.

Les agents hydrophiles peuvent être choisis dans diverses familles de produits. Il peut d'une manière générale s'agir de produits liquides ou pulvérulents, de nature organique ou inorganique. Comme exemples illustratifs de tels agents, on peut citer les agents tensio-actifs ou surfactifs, tels que le dioctylsulfosuccinate de sodium, ... ou des composés minéraux tels que l'amiante en poudre ou en courtes fibres, la zircone, le dioxyde de cérium, le titanate de potassium, les oxydes hydratés et notamment l'alumine.

La quantité d'agent hydrophile pouvant être présente dans les nappes selon l'invention dépend bien évidemment de l'utilisation prévue pour cette nappe, de la quantité de produit hydrophobe (essentiellement le liant fluoré mais aussi certaines fibres contenues dans ces nappes) et de la nature de l'agent hydrophile. A titre d'ordre de grandeur, on peut indiquer que la quantité d'agent hydrophile peut atteindre 10 % du poids du liant fluoré et plus spécifiquement de 0,1 à 5 % du poids dudit liant.

Les nappes peuvent encore renfermer des agents porogènes, dont le rôle est de régler la porosité de la nappe, porosité qui, dans l'hypothèse d'une application dans l'électrolyse, influence l'écoulement des liquides et l'évacuation des gaz. Il doit être entendu que, lorsqu'il est fait appel à de tels agents porogènes, la nappe finale dont la porosité aura, sous l'effet de décomposition ou d'élimination de ces agents, été réglée ou modifiée, ne renfermera en principe plus de tels agents. A titre d'illustration des agents porogènes on mentionnera les sels minéraux, qu'on pourra ensuite éliminer par lixiviation et les sels éliminables par décomposition chimique ou thermique auxquels on donne la préférence.

Ces divers produits peuvent être notamment choisis parmi les sels alcalins ou alcalino-terreux, tels que les halogénures, sulfates, sulfites, bisulfites, phosphates, carbonates, bicarbonates. On peut également citer l'alumine amphotère ou la silice qu'on pourra éliminer en milieu alcalin.

Il va sans dire que la quantité et la granulométrie des agents porogènes -lorsqu'on utilise de tels agents- est étroitement liée à l'application à laquelle les nappes sont destinées. A titre simplement d'ordre de grandeur, on précisera que la granulométrie des agents porogènes varie le plus souvent entre 5 et 50 μm , et que la

quantité est choisie en fonction de la porosité désirée, cette porosité pouvant atteindre jusqu'à 90 % voire davantage (selon la norme ASTM D 276-72).

5 Il doit être entendu que chacune des nappes définies ci-avant par ses constituants essentiels et par ses additifs constitue en elle-même un produit nouveau, directement visé par la présente invention. Il en va ainsi notamment des nappes comprenant les fibres, le liant et l'agent électrocatalytique, avec ou sans agent porogène,
10 des nappes comprenant les fibres, le liant, l'agent hydrophile, avec ou sans agent électrocatalytique et de chacune des nappes précitées renfermant en outre des agents porogènes et/ou des poudres conductrices ou non conductrices de l'électricité.

La présente invention concerne également un procédé de fabrication des nappes définies précédemment. Il doit être compris que le
15 procédé qui sera décrit ci-après constitue un mode de réalisation des nappes, mode de réalisation par voie humide ainsi qu'il apparaîtra à la lecture de ce qui suit, mais que cette description ne constitue en aucune manière une limitation du domaine de l'invention et que tout
20 procédé permettant d'obtenir les nappes revendiquées, qu'il s'agisse d'une variante par voie humide ou d'un procédé à sec, fait partie du domaine de ladite invention.

Ce procédé comporte essentiellement les étapes suivantes :

- préparation d'une suspension comprenant les fibres et le liant
- 25 - élimination du milieu liquide et séchage de la nappe.

La suspension comprend, ainsi qu'il a été indiqué ci-avant, d'une part les fibres conductrices de l'électricité et d'autre part le liant constitué par un polymère fluoré, ces constituants étant dispersés dans un milieu liquide. Bien que ce milieu puisse être de
30 natures très diverses, on utilise en général un milieu aqueux ou un milieu électrolytique.

Dans cette seconde hypothèse, le milieu peut contenir, outre l'eau, de la soude caustique, par exemple à raison de 5 à 20 % et du chlorure de sodium, par exemple à raison de 5 à 20 %. Il va sans dire
35 que cette indication est valable pour un milieu électrolytique correspondant à l'électrolyse du chlorure de sodium mais qu'on peut, mutatis mutandis, utiliser tout autre milieu électrolytique.

D'une manière générale, il est avantageux d'incorporer dans le milieu aqueux ou électrolytique une faible quantité - par exemple de 0,1 à 5 % par rapport au poids des matières solides à disperser -
5 d'agents dispersants ou agents tensio-actifs tels que, par exemple, le dioctylsulfosuccinate de sodium et, plus généralement, des surfactifs anioniques sulfoniques, tels que les sulfonates, sulfo-succinates, sulfosuccinamates d'alkyle en C₆ à C₂₄.

Il doit être entendu que, dans l'hypothèse où la nappe finale
10 doit contenir d'autres additifs et notamment ceux énumérés précédemment comme les fibres non conductrices, les poudres conductrices ou non conductrices, les agents hydrophiles, agents porogènes, agents catalytiques, ceux-ci peuvent d'une manière générale, être incorporés dès la préparation de la suspension initiale. On peut cependant
15 préciser que, hormis le cas des fibres additionnelles qui, en principe, devront être dispersées parmi les fibres conductrices, les autres additifs peuvent également être introduits dans la nappe par exemple par filtration au travers de ladite nappe d'une suspension contenant de tels agents.

20 Le polymère fluoré se présente généralement sous forme de poudre sèche ou de fibres ou de dispersion aqueuse (latex) renfermant en général 30 à 70 % de polymère sec. D'une manière générale, la plus grande dimension des particules ou des fibres de polymère fluoré est inférieure à 50 µm, la granulométrie étant habituellement comprise
25 entre 0,1 et 10 µm dans le cas de polymère en poudre.

La suspension définie ci-avant, par ses constituants essentiels et par ses additifs éventuels est en général fortement diluée en ce sens que le rapport : milieu de suspension/matières sèches (fibres, polymère, additifs) est de l'ordre de 30 à 100:1. Ces indications
30 correspondent à une suspension utilisable industriellement mais on pourrait bien évidemment utiliser un rapport beaucoup plus élevé.

Dans le but d'obtenir une vitesse de filtration aisément contrôlable, on peut si nécessaire ajouter à la suspension un agent épaississant choisi par exemple parmi les polysaccharides naturels ou
35 synthétiques.

Les différents constituants peuvent être directement introduits dans le milieu, notamment le milieu aqueux éventuellement électrolytique.

Selon une variante et notamment lorsque le polymère fluoré est lui-même sous forme de dispersion, on effectue dans un premier temps une dispersion des matériaux fibreux (fibres conductrices et, éventuellement fibres non conductrices), avec addition d'un agent dispersant, dans une fraction, par exemple 1/5 à 1/2 de la quantité finale de milieu de dispersion puis on incorpore dans cette dispersion le polymère fluoré, la suspension étant ensuite diluée et homogénéisée.

La phase suivante du procédé conforme à l'invention consiste à former la nappe comprenant les fibres, le liant fluoré et éventuellement les autres additifs. Cette nappe peut être formée par filtration de la suspension au travers d'un matériau fortement poreux, comme une grille métallique, par exemple en fer ou en bronze, dont le vide de maille peut être compris entre 20 μm et 5 mm. D'une manière générale, cette filtration s'effectue avantageusement sous vide en suivant généralement un programme allant, en continu ou par paliers, de la pression atmosphérique à la dépression finale ($1,5 \cdot 10^3$ à $4 \cdot 10^4$ Pa).

La nappe résultant de cette filtration peut être séchée, par exemple à une température comprise entre 70 et 120°C pendant une durée pouvant aller de 1 à 24 heures. La formation définitive de la nappe, éventuellement après le séchage mentionné ci-avant, comprend le chauffage à une température supérieure au point de fusion ou de ramollissement du polymère fluoré, par exemple de 5 à 50°C supérieure à ce point, et pendant une durée pouvant aller, selon le polymère et la température choisie, de 2 mn à 60 mn et, plus précisément, de 5 à 40 mn.

La nappe ainsi formée, et constituée par un ensemble de fibres conductrices liées par un polymère fluoré constitue, ainsi qu'il a été précisé, l'objet premier de la présente invention.

L'invention concerne aussi, et tout particulièrement les nappes précitées activées par un agent électrocatalytique. Il a été mentionné précédemment divers agents électrocatalytiques pouvant être incorporés et dispersés dans ladite nappe. Selon un mode de mise en oeuvre d'agents électrocatalytiques, et pour autant que la nature de ces derniers le permette, ces agents peuvent être déposés sur la nappe formée par dépôt électrochimique. Cette technique est particulièrement intéressante lorsqu'on souhaite utiliser comme agent

électrocatalytique du nickel, lequel est déposé sous forme d'alliage nickel-zinc puis lessivé en milieu alcalin dans le but d'éliminer le zinc et d'obtenir du nickel de grande surface.

5 Selon cette technique, la nappe de fibre est déposée sur une cathode, l'anode est en nickel et le bain électrocatalytique comprend des halogénures de nickel et de zinc. Le couple nickel/zinc est déposé sur les fibres conductrices de l'électricité, le zinc étant éliminé comme il vient d'être précisé.

10 Selon d'autres modes de mise en oeuvre et ainsi qu'il a été déjà indiqué, on peut incorporer directement dans la suspension un agent électrocatalytique sous forme de poudre ou filtrer à travers la nappe de fibres, avant ou après fusion du liant, une suspension d'agent électrocatalytique dans un véhicule liquide quelconque, le plus
15 souvent de l'eau, éventuellement additionnée de surfactif dans le but de maintenir la dispersion des poudres, par exemple dans le cas de la réduction de sels de métaux précieux par du borohydrure de sodium.

Un autre objet de l'invention est constitué par un matériau composite comprenant la nappe comprenant elle-même les fibres et le
20 polymère fluoré définis précédemment et une cathode élémentaire. L'expression cathode élémentaire désigne présentement la pièce métallique, généralement en fer ou en nickel, essentiellement constituée par un grillage ou une pièce de métal perforé et jouant le rôle de cathode dans une cellule d'électrolyse. Cette cathode élémentaire
25 peut se composer d'une ou d'un assemblage de surfaces planes ou, dans le cas de cellules d'électrolyse du type "doigt de gant" se présenter sous forme de cylindre dont la directrice est une surface plus ou moins complexe, en général sensiblement rectangulaire aux angles arrondis.

30 L'assemblage de la nappe de fibres liées par le polymère fluoré avec la cathode élémentaire peut se faire de diverses méthodes. Selon une première façon de procéder, on filtre directement la suspension au travers de la cathode élémentaire puis porte l'ensemble cathode élémentaire/nappe de fibres à une température permettant la fusion du
35 liant polymère fluoré, comme indiqué précédemment. Selon une autre variante, on effectue séparément la filtration de la suspension et formation d'une nappe de fibres et la fusion du liant, cette seule opération étant effectuée après application de la nappe sur la

cathode élémentaire. Le choix entre les différentes techniques peut être lié à la nature de la cathode élémentaire (grille, métal perforé, métal déployé) et au degré souhaité de pénétration de la nappe de fibres dans les vides de maille ou perforations de la cathode élémentaire.

Le matériau composite comprenant la cathode élémentaire et la nappe de fibres, tel que décrit ci-avant constitue en fait la cathode elle-même d'une cellule d'électrolyse, cette application à la réalisation d'élément cathodique de cellule d'électrolyse constituant le domaine privilégié mais non pas exclusif des matériaux selon l'invention. Dans l'hypothèse d'une telle application, on peut, selon une pratique maintenant courante, utiliser dans la cellule une membrane ou un diaphragme entre les compartiments anodique et cathodique. Dans le cas d'une membrane, laquelle peut être choisie parmi les nombreuses membranes d'électrolyse décrites dans la littérature, l'élément composite selon l'invention constitue un excellent support mécanique et assure une remarquable répartition du courant. Cette répartition du courant est naturellement liée à la structure particulière des éléments composites conformes à l'invention. De surcroît, la multiplicité des conducteurs de courant (fibres conductrices) assure un gain maximum de tension du fait de la grande surface active, gain qui peut être accru lorsque des éléments électrocatalytiques ont été, sous l'une ou l'autre forme divulguées précédemment, dispersés au sein de la nappe de fibres.

Le matériau composite peut aussi être associé à un diaphragme. Ce diaphragme, qui peut aussi être choisi parmi les nombreux diaphragmes pour électrolyse maintenant connus, peut être fabriqué séparément. Il peut aussi, et ceci constitue une modalité avantageuse être fabriqué directement sur la nappe de fibre ou sur le composite nappe de fibre/cathode élémentaire. Cette fabrication directe est particulièrement aisée lorsque le diaphragme est fabriqué par filtration d'une suspension. Ces techniques de fabrication de membranes ou diaphragme poreux et microporeux sont décrites par exemple dans les brevets français n° 2.229.739, 2.280.435 ou 2.280.609 et la demande de brevet français n° 81.9688 le contenu de ces brevets et demande de brevet étant incorporé ici par référence.

Les matériaux composites, constitués par un assemblage compre-

nant, d'une face vers l'autre, la cathode élémentaire, la nappe de fibres liées par le polymère fluoré et la membrane ou diaphragme poreux ou microporeux constituent encore un objet de l'invention. De
 5 tels matériaux composites constituent des ensembles cohérents, bénéficiant de tous les avantages propres à la nappe de fibres et au composite nappe de fibre/cathode élémentaire, auxquels s'ajoute l'avantage considérable représenté par la suppression de l'interface traditionnel diaphragme/cathode et de ses effets néfastes, à
 10 savoir une chute ohmique parasite dans l'émulsion gaz-liquide proche du substrat cathodique.

Dans les exemples qui suivent on donnera des détails pratiques de réalisation de l'invention, ces exemples n'ayant qu'un rôle d'illustration et ne pouvant en aucun cas être considérés comme
 15 limitant d'une quelconque manière l'invention.

Exemples 1 à 3

Ces exemples illustrent la réalisation de nappes de fibres liées par un polymère fluoré.

20 a) Préparation des fibres de carbone

Les fibres de carbone sont préparées comme suit :

Voie sèche : on passe pendant 4 minutes dans un broyeur-mélangeur de la bourre de carbone et la même quantité de NaCl (50 ou 62,5 g de chaque ingrédient). On retire des fibres dont la longueur
 25 moyenne est de 1 à 3 mm, le diamètre moyen est de 5 à 10 μm . La résistivité est inférieure à $5 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$.

Voie humide : la même bourre de carbone est broyée dans 1 litre d'eau. Les caractéristiques des fibres sont identiques.

30 b) Préparation de la suspension

On utilise deux méthodes :

Type I : voie aqueuse.

On prépare une suspension à partir de :

- 100 g de fibres constituées par :
 - 35 . 37 ou 50 g des fibres de carbone décrites sous (a)
 - . 63 ou 50 g de fibres d'amiante - type A : variété chrysotile - longueur moyenne comprise entre 1 et 5 mm, diamètre moyen environ 200 Å

ou - type B : variété
chrysotile - longueur comprise entre 5 et 20 mm, diamètre moyen
environ 200 Å

5 . 1 g de dioctylsulfosuccinate de sodium, sous forme de
solution aqueuse à 65 %

. 7 000 g d'eau adoucie.

Après agitation rotative de 30 mn, on introduit dans cette
suspension 40 à 80 g de polytétrafluoroéthylène (PTFE) :

10 - sous forme de latex dans l'eau à 60 % d'extrait sec

- sous forme de poudre (granulométrie inférieure à 50 µm)

On agite à nouveau pendant 30 mn.

Type II : voie alcaline

15 On procède comme pour la voie aqueuse mais remplace l'eau
adoucie par la même quantité de soude électrolytique (150 g/l de NaCl
et 150 g/l de NaOH). On a ici utilisé soit le polytétrafluoroéthylène
en poudre ou sous forme de latex soit 30 g de polychlorotrifluoroé-
thylène (PCTFE) sous forme de poudre de granulométrie moyenne 50 µm.

20 La suspension est agitée par l'air pendant 30 mn (circula-
tion d'air au débit de 10 m³/h).

c) Fabrication de la nappe de fibres

25 Les suspensions I ou II sont filtrées à travers une grille de
bronze d'ouverture 40 µm en respectant le programme de vide suivant :
1 mn de décantation puis paliers successifs pendant 1 mn à des vides
croissants (de 100 en 100 Pa).

30 La nappe obtenue après filtration est détachée de la grille
et portée dans un four à 350°C pendant 10 mn lorsque le polymère est
le PTFE ou à 260°C pendant 30 mn lorsque le polymère est le PCTFE.

Les caractéristiques du mode opératoire et des nappes finales sont les suivantes :

		EXEMPLES		
		1	2	3
	Type de suspension	I	I	II
10	Rapport fibre carbone / amiante	63/37	63/37	50/50
	Polymère fluoré			
	PTFE poudre	x		
	PTFE latex		x	
	PCTFE			x
15	Amiante	A	B	B
	Poids de polymère fluoré (kg/m ² de nappe)	0,03	0,03	0,05
	Épaisseur de la nappe finale (en mm)	1,0	2,1	1,1
20	Résistivité (Ω cm)	0,06	0,07	0,09

Exemples 4 à 9

On utilise les suspensions décrites sous (b) des exemples 1 à 3 mais procède à la filtration de ces suspensions à travers une cathode élémentaire constituée par

. une grille de fer tressé et laminé (diamètre des fils 2 mm, ouverture 2 mm)

. une plaque de fer perforé (épaisseur 1,5 mm, diamètre des trous 3 mm, entre-axe 5 mm, disposition en quinconce)

. une plaque de nickel perforé (épaisseur 1,5 mm, diamètre des trous 3 mm, entre-axe 5 mm, disposition en quinconce)

Le matériau composite résultant de cette filtration et de la fusion du polymère fluoré (12 heures à 100° puis 10 mn à 350°) est utilisé en tant que cathode dans une cellule d'électrolyse du chlorure de sodium (fonctionnement sous 25 A/dm² à 85°C - sortie de la soude : 120 à 140 g/l).

Pour effectuer les mesures on place le diaphragme à 10 mm de la surface du matériau composite et le potentiel de ce matériau composite (élément cathodique) est obtenu avec une sonde de Luggin appliquée sur sa surface (9 mesures réparties sur $1/2 \text{ dm}^2$ et calcul du potentiel moyen). La surface active de l'électrolyseur est de $1/2 \text{ dm}^2$.

Dans cette nouvelle cathode, la surépaisseur de la nappe de fibres liée par le polymère fluoré par rapport à la surface de la cathode élémentaire varie de 0,1 à 1 mm, selon la quantité de suspension filtrée.

Les caractéristiques opératoires et les mesures sont rassemblées dans le tableau qui suit :

Dans ce tableau $\Delta U_{mv}/ECS$ désigne le potentiel mesuré en surface du matériau composite (côté nappe de fibres) ou de la surface cathodique par rapport à l'électrode à Calomel Saturé (exprimé en mv).

5	N°	Cathode élémen- taire	Susten- sion	Fibres carbone	Type d' Amiante	surépais- seur nappe (mm)	Liant	$\Delta U_{mv}/$ ECS									
				Fibres amiante (poids)													
10	1	Fer tressé, laminé						- 1370									
									Cathode élémentaire seule								
									15	2	Fer perforé					- 1380	
3	Nickel perforé				- 1430												
						20	4	Fer tressé, laminé	I	63/37	A	1	PFTE latex	- 1430			
20	5	"	II	63/37	A										1	"	- 1470
25	7	Fer tressé, laminé	I	63/37	B	0,1	PTFE latex	- 1370									
									25	8	"	II	50/50	B	0,1	PTFE poudre	- 1380

30

Il ressort de ce tableau que les matériaux composites, constitués uniquement par les fibres et le liant donnent, en épaisseur très mince, un potentiel sensiblement égal au potentiel mesuré sur la cathode élémentaire.

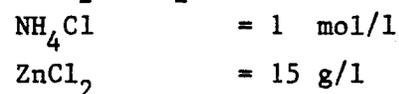
35

L'accroissement de l'épaisseur de la nappe de fibres augmente également le potentiel mais cette augmentation reste très acceptable.

Exemples 10 à 28

Dans cette série d'essais on a procédé à l'activation des éléments cathodiques par dépôt électrochimique (exemples 10 et 11), par nickelage de fibres (exemples 12 et 13), et par addition d'élément électrocatalytique sous forme de poudre (exemples 14 à 28), la technique générale de fabrication du composite (cathode élémentaire + nappe de fibres) étant celle des exemples 4 à 9.

a) Le dépôt électrochimique est effectué comme suit : on utilise l'élément cathodique de l'exemple 4 comme cathode d'un électrolyseur dont l'anode est constituée par du nickel. Le bain électrolytique comprend :



L'électrolyse est effectuée en milieu agité, à 20° sous une densité de courant de 10 A/dm². L'opération dure 30 mn. Après cette opération, au cours de laquelle se dépose sur les fibres conductrices de l'élément cathodique un alliage nickel-zinc, on immerge cet élément pendant 2 heures dans de la soude électrolytique (concentration 150 g/l) à 80°C. Au terme de cette opération, le zinc a été éliminé et la quantité de nickel déposée représente environ 30 % du poids de la nappe de fibres.

Les résultats sont les suivants :

Exemple	Rapport fibres carbone fibres amiante	Potentiel de: l'élément cathodique (ΔUmv/ECS)	Cathode élémentaire	Témoins Elément cathodique non activé
10	63/37	- 1250	- 1370	- 1430
11	50/50	- 1230	- 1370	-

b) Dans la deuxième technique d'activation, on a renouvelé l'exemple 4 en utilisant soit des fibres de carbone nickelées (63) et des fibres d'amiante (37), soit uniquement des fibres d'amiante nickelées.

On observe les résultats suivants :

Exemple	Rapport fibres de carbone fibres d'amiante	Nickelage des fibres	Potentiel de l'élément cathodique ($\Delta U_{mv}/ECS$)
12	63/37	carbone	- 1325
13	0/100	amiante	- 1340

c) La troisième technique d'activation comporte l'addition d'élément électrocatalytique en poudre.

On opère comme suit :

1° méthode : (exemples 14 à 16)

On dépose sur une cathode élémentaire en fer doux perforé (épaisseur 1,5 mm, diamètre des trous 3 mm ; entre-axe 5 mm ; disposition en quinconce) une suspension type I contenant 60 g de PTFE en poudre, le rapport fibres de carbone/fibres d'amiante étant soit 63/37 soit 100/0.

Sur l'élément cathodique obtenu (en suivant la technique générale des exemples 4 à 9) on filtre une suspension de platine ou une suspension de palladium dans les conditions suivantes:

Suspension de platine : (pour 1 l de suspension)

. Dissolution de 2,4 g de H_2PtCl_6 dans 800 cm³ d'eau contenant 1 ‰ de poly(oxyethanediyl) α [(tétraméthyl 1,1,3,3 butyl)-4 phényl] ω hydroxy

. Dissolution de 0,9 g de borohydrure de sodium dans 200 cm³ d'eau

. Mélange sous lente agitation des deux solutions

Suspension de palladium (pour 1 l de suspension)

. Dissolution de 5,5 g de $PdCl_2$ dans 5 cm³ d'HCl 3N et dilution jusqu'à 800 cm³ par H₂O contenant 1 ‰ de poly(oxyethanediyl) α [(tétraméthyl 1,1,3,3 butyl)-4 phényl] ω hydroxy

. Dissolution de 0,9 g de borohydrure de sodium dans 200 cm³ d'eau

. Mélange sous agitation des deux solutions

Après filtration, les éléments cathodiques sont essorés, séchés (100°, 12 h) et portés à 350° pendant 10 mn.

On note les résultats suivants

		Rapport	Activation	Potentiel de l'élément
Exemple	fibres	fibres:	Nature	cathodique
	carbone	amiante:	g/dm ²	($\Delta U_{mv}/ECS$)
10	14	63/37	Platine : 0,2	- 1250 (- 1380)
	15	100/0	Platine : 0,2	- 1280
	16	63/37	Palla- dium : 0,2	- 1260

15 Dans ce tableau, la quantité d'activateur est exprimée en poids de platine ou palladium (métal) déposé par dm² de surface de l'élément cathodique.

La valeur du potentiel donnée entre parenthèses est celle de la cathode élémentaire seule.

20 2° méthode : (exemples 17 à 28)

On incorpore directement dans la suspension des activateurs en poudre dont la granulométrie est égale ou inférieure à 50 µm.

Dans le tableau qui suit les termes ou abréviations ont les significations suivantes :

25 Type désigne le type de suspension (voie aqueuse ou voie alcaline comme dans les exemples 1 à 3)

C/A désigne le rapport pondéral fibres de carbone/fibres d'amiante

30 P/C+A désigne le rapport pondéral polymère fluoré/fibres de carbone + fibres d'amiante

Po/A désigne le rapport pondéral porogène/fibres d'amiante.

Exemple	Caractéristiques de l'élément cathodique							Activateur	Potentiel ($\Delta U_{mv/ECS}$) de l'élément cathodique
	Type	Polymère	Porogène	C/A	P/A+C	Po/A	Nature		
17	I	PTFE latex	-	63/37	12/100	0	Pt	0,2	- 1250
18	I	"	-	63/37	12/100	0	Ti-Ni	2	- 1280
19	I	"	-	63/37	12/100	0	Ti ₂ -Ni	2	- 1290
20	I	"	-	63/37	12/100	0	LaNi ₅	2	- 1320
21	I	"	-	63/37	12/100	0	Mo-Co ₃	2	- 1260
22	I	"	-	63/37	12/100	0	Ni-Al	2	- 1280
23	I	"	-	50/50	15/100	0	Ni-Al	2	- 1270
24	I	"	-	50/50	15/100	0	Ni-Al	1	- 1290
25	I	"	CaCO ₃	50/50	20/100	100/50	Pt	0,2	- 1260
26	I	"	Al ₂ O ₃	50/50	20/100	50/50	Pt	0,2	- 1240
27	II	PTFE poudre	-	63/37	60/100	0	Ti-Ni	2	- 1290
28	II	PTFE poudre	-	63/37	30/100	0	Ti-Ni	2	- 1280

Exemples 29 à 40

Dans les essais qui suivent, on a réalisé une association élément cathodique/diaphragme.

(a) Mode opératoire

L'élément cathodique utilisé est fabriqué à partir d'une cathode élémentaire en fer tressé et laminé et d'une suspension type I, renfermant un latex PTFE, des fibres d'amiante (A) et un rapport fibres de carbone/fibres d'amiante de 63/37. Cet élément est éventuellement activé.

On dépose sur cet élément le diaphragme par aspiration sous vide programmé d'une suspension comprenant :

15	. H ₂ O	3300 g
	. Sulfosuccinate Na	1 g
	. Fibres d'amiante A	100 g

dans laquelle ont été incorporés, après 1/2 heure d'agitation

20	. latex PTFE	133 g (latex à 60 % d'extrait sec)
	. porogène (Al ₂ O ₃ à 25 % Al)	40 g

l'ensemble ayant ensuite été agité pendant 1/2 heure, laissé au repos 24 h, à nouveau dispersé et homogénéisé pendant 1/4 d'heure avant utilisation.

25 Le dépôt sous vide programmé s'effectue comme suit :

	1 mn de décantation
	1 mn sous pression réduite à $9 \cdot 10^2$ Pa
	1 mn sous pression réduite à $7,5 \cdot 10^2$ Pa
	1 mn sous pression réduite à $6 \cdot 10^2$ Pa
30	1 mn sous pression réduite à $5 \cdot 10^2$ Pa

Après dépôt du diaphragme, on essore l'ensemble élément cathodique/diaphragme et le place à 100° pendant 12 heures puis à 350° pendant 10 mn.

35 Le porogène est éliminé par attaque alcaline avant le montage dans l'électrolyseur.

(b) Utilisation en électrolyse.

Les conditions de l'électrolyse sont celles des exemples précédents ; toutefois la distance interélectrode est réduite à 6 mm.

On mesure :

RF : rendement Faraday
 ΔU (volts) : tension aux bornes de l'électrolyseur
 5 NaOH g/l : concentration en sortie de l'électrolyseur
 et, par tracé de $\Delta U = f(I)$ ou courbe Intensité/Potentiel
 la valeur de $\Delta U_{I \rightarrow 0}$

Les résultats sont les suivants pour un chlorure anodique
 constant de 4,8 mole/l :

Exemple	Elément cathodique: Diaphragme		Performances				
	Poids (kg/m ³) *	Activation	kg/m ²	$\Delta U_{I \rightarrow 0}$ volts	ΔU volts	NaOH: g/l	RF: %
15 : 29	0,3	-	1,5	2,34	3,45	180	92
: 30	"	-	"	2,33	3,53	"	94
: 31	"	-	"	2,34	3,48	"	93
20 : 32	0,3	} Fibres } carbone } nickelées	1,5	2,31	3,44	180	94
: 33	"		"	2,30	3,36	"	90
: 34	"		"	2,31	3,42	"	92
: 35	0,3	} Platine } 0,2g/dm ²	1,5	2,27	3,36	180	93
25 : 36	"		"	2,22	3,32	"	95
: 37	"		"	2,25	3,32	"	92
: 38	0,3	} Ni-Al } 2g/dm ²	1,5	2,30	3,40	180	94
: 39	"		"	2,25	3,38	"	93
30 : 40	"		"	2,26	3,30	"	91

* hors cathode élémentaire

Ces résultats appellent les remarques suivantes :

35 - A 180 g/l les rendements Faraday sont équivalents pour tous
 les essais soit environ 93 %

- La tension d'extrapolation à I_0 baisse par activation par nickelage des fibres et surtout en présence de catalyseur.

5 Nature de l'activation	Témoin	Fibres nickelées	Platine	Ni-Al
$\Delta U_{I \rightarrow 0}$ moyen	2,34	2,31	2,25	2,27

10

- La tension aux bornes met en évidence les mêmes gains de tension amplifiés.

R E V E N D I C A T I O N S

1.- Matériau comprenant des fibres et un liant, utilisable
5 notamment pour la réalisation de l'élément cathodique d'une cellule
d'électrolyse, ledit matériau étant caractérisé en ce qu'une partie
au moins des fibres est constituée de fibres conductrices de l'élec-
tricité, en ce que le liant est choisi parmi les polymères fluorés et
en ce que la résistivité dudit matériau est inférieure à $0,4 \Omega \cdot \text{cm}$ et
10 de préférence inférieure à $0,1 \Omega \cdot \text{cm}$.

2.- Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que
les fibres conductrices sont constituées de tout matériau sous forme
de filament, dont le diamètre est inférieur à 1 mm et de préférence
compris entre 10^{-5} et 0,1 mm et dont la longueur est supérieure à
15 0,5 mm et de préférence comprise entre 1 et 20 mm, ledit matériau
présentant une résistivité égale ou inférieure à $0,4 \Omega \cdot \text{cm}$.

3.- Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2,
caractérisé en ce que les fibres conductrices sont associées à des
fibres non conductrices, de résistivité supérieure à $0,4 \Omega \cdot \text{cm}$, dont
20 le diamètre est inférieur à 1 mm et de préférence est compris entre
 10^{-5} et 0,1 mm et la longueur est supérieure à 0,5 mm et de préfé-
rence compris entre 1 et 20 mm.

4.- Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 3,
caractérisé en ce que les fibres conductrices sont des fibres de
25 carbone.

5.- Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 4,
caractérisé en ce que les fibres non conductrices sont des fibres
d'amiante.

6.- Matériau selon l'une quelconque des revendications 3, 4 ou
30 5, caractérisé en ce que le poids des fibres non conductrices repré-
sente jusqu'à 90 % et de préférence 20 à 70 % du poids de l'ensemble
fibres conductrices/fibres non conductrices.

7.- Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que le
liant est un homopolymère ou un copolymère dérivé(s) au moins en
35 partie de monomères oléfiniques totalement substitués avec des atomes
de fluor, ou totalement substitués avec une combinaison d'atomes de
fluor et de l'un au moins des atomes de chlore, brome ou iode par
monomère.

8.- Matériau selon la revendication 7, caractérisé en ce que le polymère fluoré est choisi parmi les polymères et copolymères dérivés de tétrafluoroéthylène, hexafluoropropylène, chlorotrifluoroéthylène, 5 bromotrifluoroéthylène.

9.- Matériau selon la revendication 7, caractérisé en ce que le polymère fluoré contient jusqu'à 75 mole pour cent de motifs dérivés d'autres monomères éthyléniquement insaturés contenant au moins autant d'atomes de fluor que d'atomes de carbone.

10 10.- Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère fluoré peut représenter jusqu'à 60 % du poids total de la nappe c'est-à-dire fibres + liant, ce taux étant plus généralement compris entre 5 et 50 %.

11.- Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il 15 renferme un ou plusieurs agents électrocatalytiques.

12.- Matériau selon la revendication 11, caractérisé en ce que l'agent électrocatalytique se présente sous forme de poudre de granulométrie comprise entre 1 et 100 μm .

13.- Matériau selon la revendication 12, caractérisé en ce que 20 l'agent électrocatalytique est choisi parmi les métaux du groupe du platine, et en particulier le platine lui-même et le palladium, les alliages et couples nickel-zinc, nickel-aluminium, titane-nickel, molybdène-nickel, soufre-nickel, nickel-phosphore, cobalt-molybdène, lanthane-nickel.

25 14.- Matériau selon la revendication 11, caractérisé en ce que la quantité d'agent électrocatalytique représente jusqu'à 50 % du poids de la nappe liée et de préférence 1 à 30 % dudit poids.

15.- Procédé de fabrication des matériaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce qu'il consiste à préparer 30 une suspension comprenant les fibres et le liant puis à éliminer le milieu liquide et à sécher la nappe obtenue.

16.- Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que la suspension comprend, en outre l'un au moins des additifs choisis parmi les fibres non conductrices, les poudres conductrices ou non 35 conductrices, les agents hydrophiles, les agents porogènes et les agents catalytiques.

17.- Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que la suspension est obtenue par incorporation, dans une dispersion de

fibres, d'une dispersion de polymère fluoré, la dispersion de fibres étant réalisée sur 1/5 à 1/2 de la quantité finale du milieu de dispersion.

5 18.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 16, caractérisé en ce que la nappe est formée par filtration de la suspension à travers un matériau fortement poreux sous vide programmé.

10 19.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 18, caractérisé en ce que la nappe est séchée pendant 1 à 24 h à une température comprise entre 70 et 120°C puis liée par chauffage à une température de 5 à 50° supérieure au point de fusion ou de ramollissement du polymère fluoré pendant une durée pouvant aller de 2 à 60 mn.

15 20.- Application des matériaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 à la réalisation de matériaux composites par association desdits matériaux avec une cathode élémentaire constituée par une surface métallique.

20 21.- Application selon la revendication 20, dans laquelle l'association est réalisée par filtration de la suspension contenant les fibres et le polymère fluoré directement au travers de ladite cathode élémentaire suivie de la fusion du liant.



DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 3)
X	US-A-4 339 322 (E. BALKO) * En entier *	1, 2, 4, 7, 8, 10 , 20	C 25 B 11/04
X	EP-A-0 002 787 (DIAMOND SHAMROCK) * Page 9, lignes 15-29; page 13, lignes 1-19; page 12, lignes 19-34; page 26, lignes 1-23; page 25, lignes 26-34; page 23, exemple 1; revendications 1-26 *	1-7, 11 , 13, 15 -19, 21	
X	FR-A-2 304 184 (STAMICARBON) * Page 2, lignes 29-35 *	1, 2	
A	EP-A-0 039 022 (OLIN CORP.)		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 3)
A	EP-A-0 066 349 (WESTINGHOUSE)		C 25 B 11
A	EP-A-0 026 617 (ASAHI GLASS)		
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 08-10-1984	Examineur GROSEILLER PH. A.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		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	
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		& : membre de la même famille, document correspondant	