



(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Numéro de publication : **0 580 529 A1**

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt : **93420302.7**

(51) Int. Cl.⁵ : **D21H 21/10, D21H 17/37,
D21H 17/68, D21H 17/45**

(22) Date de dépôt : **15.07.93**

(30) Priorité : **21.07.92 FR 9209211**

(72) Inventeur : **Hund, René
5 allée du Grand Prè
F-42390 Villars (FR)
Inventeur : Philibert, Eric
44 rue du Mont
F-42100 Saint Etienne (FR)**

(43) Date de publication de la demande :
26.01.94 Bulletin 94/04

(74) Mandataire : **Laurent, Michel et al
Cabinet LAURENT et CHARRAS, 20, rue Louis
Chirpaz B.P. 32
F-69131 Ecully Cedex (FR)**

(84) Etats contractants désignés :
DE GB IT SE

(71) Demandeur : **S. N. F.
41, Rue Jean-Huss
F-42028 Saint-Etienne Cedex 1 (FR)**

(54) **Procédé pour la fabrication d'un papier ou d'un carton à rétention améliorée.**

(57) Procédé pour la fabrication d'un papier ou d'un carton à rétention améliorée, dans lequel on ajoute à la suspension fibreuse un polyacrylamide et de la bentonite, caractérisé en ce que le polyacrylamide est un terpolymère linéaire amphotère, et est introduit dans la suspension fibreuse sous forme de poudre mise en solution, à raison de 0,03 à 1,0 pour mille (0,03 à 1,0 %o) en poids, du poids sec de la suspension fibreuse.

EP 0 580 529 A1

L'invention concerne un procédé pour la fabrication d'un papier ou d'un carton à rétention améliorée.

Lors de la fabrication du papier, du carton ou analogue, il est bien connu d'introduire dans la pâte des agents de rétention dont la fonction est de retenir un maximum de fines et de charges dans la feuille. Les effets bénéfiques qui découlent de l'utilisation d'un agent de rétention sont essentiellement :

- 5 - l'augmentation de la production et la diminution des coûts de fabrication : économie énergétique, marche plus régulière de la machine, rendement plus élevé en fibres, fines, charges et de produits d'ennoblissement anioniques, plus faible acidité dans le circuit liée à une diminution de l'utilisation de sulfate d'alumine et donc amoindrissement des problèmes de corrosion;
- l'amélioration de la qualité : meilleure formation et épair ; amélioration du taux d'humidité sur feuille, de 10 l'opacité, du lissé, du pouvoir absorbant et diminution de la porosité du papier.

Depuis longtemps, on a proposé d'ajouter à la pâte de la bentonite, celle-ci pouvant être éventuellement additionnée à d'autres produits minéraux, tels que des sulfates d'aluminium, voire des polymères synthétiques, notamment du polyéthylène-imine (voir par exemple documents US-A-2 368 630 et DE-A-2 262 906).

Dans le document US-A-3 052 595 et 4 305 781, on a proposé d'associer de la bentonite à un polyacrylamide linéaire. Ce procédé ne s'est guère développé, car il s'est trouvé en concurrence avec des systèmes plus faciles à mettre en oeuvre tout en étant aussi performants. En outre, même avec les polyacrylamides linéaires actuels, le pouvoir de rétention reste encore insuffisant.

Dans le document EP-A-0 017 353, on a proposé pour la rétention des pâtes peu chargées (au plus 5 % de charges) d'associer à la bentonite un copolyacrylamide non-ionique faiblement anionique. Ce procédé ne s'est guère développé, car ces polymères sont relativement peu performants en matière de rétention, sans doute par suite d'une synergie insuffisante entre ces copolymères et la bentonite, qui a peu tendance à recoaguler.

Dans le document EP-A-0 235 893, on a proposé de faire appel à des polyacrylamides cationiques de poids moléculaire supérieur à un million, de préférence trente millions et plus, essentiellement linéaires, voire partiellement réticulés. On obtient de la sorte un effet de rétention certes satisfaisant, mais encore jugé insuffisant dans l'application papetière, car l'utilisation de bentonite entraînant des difficultés de traitement d'eau, les utilisateurs ne sélectionnent ce système qu'en cas d'avantages significatifs.

L'invention pallie ces inconvénients.

Elle vise un procédé perfectionné du type en question dans lequel on ajoute à la suspension fibreuse un polyacrylamide et de la bentonite, et qui permette d'obtenir une rétention nettement améliorée des fines et des charges, et ce sans effet inverse.

Ce perfectionnement se caractérise en ce que le polyacrylamide est un terpolymère linéaire amphotère à base d'acrylamide, et est introduit dans la suspension sous la forme de poudre mise en solution, à raison de 0,03 à 1 pour mille (0,03 à 1 %) en poids, du poids sec de la suspension fibreuse.

En d'autres termes, l'invention consiste, parmi l'ensemble des polyacrylamides, à utiliser un polyacrylamide particulier sous forme de terpolymère amphotère se présentant sous forme de poudre mise en solution. De manière inattendue, cette sélection permet, dans l'application papetière pour la rétention de charges et de fines, d'atteindre un niveau de performances inégalées jusqu'alors. L'utilisation de ces terpolymères permet de plus de mieux retenir la bentonite sur la feuille, et de ce fait de limiter ses effets négatifs sur le traitement d'eau ultérieur. En outre, le choix de ce terpolyacrylamide augmente le pouvoir de fixation de la bentonite sur la feuille, et par là entraîne une synergie, donc une recoagulation, qui réduit la teneur de la bentonite dans les eaux blanches.

En pratique, le terpolymère amphotère caractéristique est un polyélectrolyte amphotère à haut poids moléculaire formé d'acrylamide et d'au moins deux autres monomères, respectivement l'un anionique, l'autre cationique, mais à caractère cationique prédominant.

Avantageusement, le monomère anionique est choisi dans le groupe constitué par l'acide acrylique, l'acide acrylamidométhylpropylsulfonique, connu sous l'abréviation "AMPS", alors que le monomère cationique est choisi dans le groupe constitué par le chlorure d'acrylamidopropyltriméthylammonium (APTAC) ; le chlorure de méthacrylamidopropyltriméthylammonium (MAPTAC), l'acrylate de diméthylaminoéthyle (ADAME) et le méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisés ou salifiés (MADAME), le chlorure de triméthylaminoéthylacrylate, le méthylsulfate de triméthylaminoéthylacrylate, le chlorure de triméthylaminoéthylméthacrylate, le méthylsulfate de triméthylaminoéthylméthacrylate.

Dans une forme d'exécution préférée, le copolymère caractéristique est un terpolymère contenant en rapport molaire :

- 55 - au moins 40 moles pourcent d'acrylamide ;
- de 5 à 15 moles pourcent de monomère anionique ;
- et de 10 à 50 moles pourcent de monomère cationique,

et dans lequel la charge anionique est au plus égale à la charge cationique, à défaut de quoi le composé obtenu

est peu ou pas soluble.

Les terpolymères amphotères caractéristiques de l'invention sont décrits dans la littérature et connus pour le traitement des eaux, et pour la rétention de fines et de charges (voir par exemple brevet 1 265 496 de CAL-GON).

5 Avantageusement, en pratique :

- la quantité de polyacrylamide amphotère introduite, est comprise entre 0,05 et 0,5 pour mille (‰) de la quantité de pâte fibreuse sèche ;
- comme déjà dit, il importe que le polymère amphotère soit utilisé sous forme de poudre diluée; en effet, si l'on fait appel à un polymère en émulsion, la présence indispensable dans ces émulsions d'agents tensioactifs , favorise la formation de mousses lors de la fabrication du papier et par là l'apparition de disparités des propriétés physiques du papier fini (modification de l'absorbance aux endroits où une partie de la phase huile de l'émulsion est retenue sur la feuille).

10 La bentonite, dénommée également "argile smectique gonflante", de la famille des montmorillonites, est bien connue et il n'y a pas lieu de la décrire ici en détail ; ces composés, formés de microcristallites, comportent en surface des sites présentant une forte capacité d'échange cationique susceptible de retenir l'eau (voir par exemple document US-A-4 305 781 et FR-A-2 283 102).

15 On utilise de préférence une bentonite semi-sodique, que l'on introduit juste en amont de la caisse de tête, à raison de 0,1 à 0,5 pour cent (0,1 à 0,5 %) du poids sec de la suspension fibreuse.

Dans une forme de réalisation avantageuse, le polyacrylamide ternaire amphotère en poudre est dissout 20 tout d'abord dans de l'eau, puis cette solution est introduite dans le chateau de pâte du circuit de la suspension fibreuse, à raison de 0,05 à 0,5 pour mille (0,05 à 0,5 ‰) en poids sec du poids sec de cette suspension fibreuse, puis le mélange est ensuite agité et cisaillé, et enfin on ajoute toujours sous agitation, en amont de la caisse de tête, de la bentonite à raison de 0,1 à 0,5 pourcent (0,1 à 0,5 %) du poids sec de la suspension fibreuse. On introduit le polymère amphotère préalablement dissout à une concentration comprise entre 0,1 à 25 3 g/litre devant la pompe d'alimentation de la pâte dans le circuit pâte, de préférence dans le chateau de pâte, et on introduit la bentonite juste en amont de la caisse de tête.

La manière dont l'invention peut être réalisée et les avantages qui en découlent ressortiront mieux des exemples de réalisation qui suivent.

30 A - Fabrication d'un perpolymère amphotère :

Dans un réacteur, on mélange à température ambiante :

- 11802 kilogrammes d'acrylamide 30 % dans l'eau ;
- 2590,5 kilogrammes de chlorure de méthacrylamidopropyltriméthylammonium (MAPTAC) à 50 % en solution dans l'eau ;
- 607,5 kilogrammes d'acide acrylamidométhylpropylsulfonique (AMPS).

35 On obtient une solution dont le pH est de 3,6. On refroidit à 0°C, on ajoute (1000) mille ppm de catalyseur : isobutyronitrile (AZDN) (soit 15 kilogrammes) et on dégaze par bullage d'azote durant 30 minutes. On ajoute ensuite un agent de transfert (formiate de sodium) à raison de trois mille (3000) ppm par rapport à la charge, soit (45 kilogrammes).

40 On ajoute ensuite 13,3 ppm de persulfate d'ammonium (20 grammes) et 3,2 ppm de fer sous forme de sel de Mohr (22 ppm de sel de Mohr, soit 33,45 grammes). On laisse la réaction exothermique se poursuivre pendant une heure environ, jusqu'à atteindre la température de 90°C.

On obtient alors un gel que l'on laisse vieillir pendant deux heures, puis que l'on broie, sèche à l'air chaud 45 et rebroie à nouveau, jusqu'à obtenir une granulométrie inférieure à un millimètre.

On obtient alors une poudre blanche parfaitement et facilement soluble jusqu'à 40 grammes par litre à température ambiante, présentant un taux d'insolubles inférieur à 0,02 pourcent (0,02 %). Cette poudre de terpolymer amphotère A présente une viscosité Brookfield voisine de 1,9 cps (UL à 0,1 % dans une solution 1M NaCl à 25°C à soixante tours par minute (60 t/min).

50 Le polymère obtenu présente la composition molaire suivante :

- acrylamide : 85 %
- AMPS : 5 %
- MAPTAC : 10 %

55 Exemple 1 :

De manière connue, on prépare une pâte à papier comprenant 85 % de pâte proprement dite à raison de quarante pourcent (40 %) de feuillus blanchi, dix pourcent (10 %) de cassé-couché et trente cinq pourcent (35

%) de kraft blanchi, et quinze pourcent (15 %) de carbonate de calcium.

En milieu neutre, le collage est fait avec 2,0 % d'alkyle cétène dimère.

La suspension fibreuse est dissoute dans l'eau à raison de 40 grammes/litre. Le pH de cette suspension est de 7,5.

5 Dans le bol d'une formette automatisée CTP, on introduit 650 cm³ de cette suspension fibreuse. On ajoute alors 200 grammes/tonne (0,2 pour mille) du terpolymère amphotère préparé précédemment en A. On agite trente secondes.

10 On ajoute ensuite 1400 grammes/tonne (0,14 %) de bentonite, du type de celle commercialisée par le Demandeur sous la dénomination CP-B1, ayant une densité de 900 kilos/mètre cube, un pouvoir gonflant de 40 ml/2g, une capacité d'échange cationique de 85 meq/100 g à sec, et une dimension moyenne inférieure à 75 microns. On agite à nouveau trente secondes, puis on draine par vide.

15 On mesure alors la turbidité dans les eaux blanches par pesée de la matière sèche ainsi que le poids de la feuille formée séchée. Le bilan massique permet d'établir le chiffre de la rétention selon la formule :

$$\frac{\text{Poids de la feuille}}{\text{Poids de la feuille} + \text{poids sec dans eaux blanches}} \times 100$$

15 On obtient de la sorte une rétention de 82 %.

De la même façon que ci-dessus, on refait des tests de rétention à des doses variables du terpolymère amphotère ci-dessus (A) à prédominance faiblement cationique préalablement préparé selon le procédé décrit ci-dessus (A). Les résultats sont rassemblés dans le tableau 1.

20

Tableau 1

	% terpolymère A	% rétention
25	0,05	71
	0,2	82
	0,3	85
30	0,5	89
	0,75	91,1

On observe une amélioration de la rétention directement liée au dosage de terpolymère. Des excès de terpolymères ne donnent pas d'effets inverses.

35

Exemple 2 :

On répète l'exemple 1 en remplaçant le terpolyacrylamide amphotère par un polyacrylamide cationique linéaire commercialisé par le Demandeur sous la dénomination FO 3190, de viscosité UL 2,8 cps et présentant 40 10 mole pourcent de cationicité (MAPTAC) et d'usage courant pour la rétention en papeterie. On obtient les résultats suivants :

45

	% FO 3190	% rétention
	0,2	69
	0,5	77,5
	0,75	74

50

On observe que la rétention obtenue au moyen du produit (exemple 1) est de 15 à 20 % supérieure à celle obtenue avec son homologue (exemple 2).

De plus, avec un excès de polymère cationique linéaire, on observe rapidement un effet inverse.

55

B - Fabrication d'un terpolymère amphotère

Dans un réacteur, on mélange à température ambiante :

- 11950,5 kilogrammes d'acrylamide 30 % dans l'eau ;

- 2622 kilogrammes de chlorure de méthacrylamidopropyltriméthylammonium (MAPTAC) à 50 % en solution dans l'eau ;
- 427,5 kilogrammes d'acide acrylique.

On obtient une solution dont le pH est de 3,6. On refroidit à 0°C, on ajoute (1000) mille ppm de catalyseur :
 5 isobutyronitrile (AZDN) (soit 15 kilogrammes) et on dégaze par bullage d'azote pendant trente minutes. On ajoute ensuite un agent de transfert (formiate de sodium) à raison de trois mille (3000) ppm par rapport à la charge, soit (45 kilogrammes).

On ajoute ensuite 13,3 ppm de persulfate d'ammonium (20 grammes) et 3,2 ppm de fer sous forme de sel de Mohr (22 ppm de sel de Mohr, soit 33,45 grammes). On laisse la réaction exothermique se poursuivre pendant une heure environ, jusqu'à atteindre la température de 90°C.
 10

On obtient alors un gel que l'on laisse vieillir pendant deux heures, puis que l'on broie, sèche à l'air chaud et rebroie à nouveau, jusqu'à obtenir une granulométrie inférieure à un millimètre.

On obtient alors une poudre blanche parfaitement soluble jusqu'à 40 grammes par litre à température ambiante, présentant un taux d'insolubles inférieur à 0,02 pourcent (0,02 %). Cette poudre de terpolyacrylamide 15 amphotère B présente une viscosité Brookfield voisine de 2,2 cps (UL à 0,1 % dans une solution 1M NaCl à 25°C à soixante tours par minute (60 t/min)).

Le polymère obtenu présente la composition molaire suivante :

- acrylamide : 85 %
- acide acrylique : 5 %
- MAPTAC : 10%

20

Exemple 3

On étudie la rétention du Kaolin en milieu légèrement acide. La composition fibreuse est de 40 % de kraft 25 blanchi raffiné et 60 % de feuillus blanchi. On introduit 20 % de charge par rapport aux fibres. Le collage et effectué avec une colophane renforcée au taux de 1,3 pourcent en sec ; le pH est régulé à 5 par du sulfate d'alumine.

Sur cette suspension, on effectue comparativement des essais de rétention avec le terpolymère amphotère 30 conforme à l'invention préparé à l'exemple B et avec le copolymère poudre linéaire commercialisé par le Demandeur sous l'appellation "FO 3190" de l'exemple 2.

On obtient les résultats suivants :

Polymères utilisés	%° polymère sec par rapport au papier sec	rétention totale
FO 3190	0,2	76,5
	0,5	85
Terpolymère B	0,2	89
	0,5	94,5

C - Fabrication d'un terpolymère moyennement cationique

45 Dans un réacteur, on mélange à température ambiante :

- 6861 kilogrammes d'acrylamide 30 % dans l'eau ;
- 4760 kilogrammes de chlorure de triméthylaminoéthylacrylate (ADAM CH₃Cl) à 75 % en solution dans l'eau ;
- 379,5 kilogrammes d'acide acrylique et 2579,5 kilogrammes d'eau ;
- 2 % par rapport à la matière active, d'acide adipique (soit 12 kilogrammes).

50 On obtient une solution dont le pH est de 3,6. On refroidit à 0°C, on ajoute (1000) mille ppm de catalyseur : isobutyronitrile (AZDN) (soit 15 kilogrammes) et on dégaze par bullage d'azote. On ajoute ensuite un agent de transfert (formiate de sodium) à raison de deux mille (2000) ppm par rapport à la charge, soit (15 kilogrammes).

55 On ajoute ensuite 4,2 ppm de persulfate d'ammonium (63 grammes), et 0,86 ppm de fer sous forme de sel de Mohr (6 ppm de sel de Mohr, soit 90 grammes). On laisse la réaction exothermique se poursuivre pendant une heure environ, jusqu'à atteindre la température de 90°C.

On obtient alors un gel que l'on laisse vieillir pendant deux heures, puis que l'on broie, sèche à l'air chaud

et rebroie à nouveau, jusqu'à obtenir une granulométrie inférieure à un millimètre.

On obtient alors une poudre blanche parfaitement soluble jusqu'à 40 grammes par litre à température ambiante, présentant un taux d'insolubles inférieur à 0,02 pourcent (0,02 %). Cette poudre de terpolyacrylamide présente une viscosité Brookfield voisine de 3,0 cps (UL à 0,1 % dans une solution 1M NaCl à 25°C à soixante tours minute (60 t/min).

La composition molaire du polymère obtenu est la suivante :

- acrylamide : 55 %
- acide acrylique : 10 %
- ADAM CH₃Cl : 35 %.

10

Exemple 4 :

De manière connue, on prépare une pâte à papier comprenant trente pourcent (30 %) de papier récupéré, trente pourcent (30 %) de kraft blanchi, vingt pourcent (20 %) de carbonate de calcium, dix pourcent (10 %) de cassé-couché et dix pourcent (10 %) de feuillets blanchi.

Cette suspension fibreuse est dissoute dans l'eau à raison de 2,5 grammes/litre. Le pH de cette suspension est de 7,6.

On procède aux essais de rétention de la même manière que dans l'exemple 1 avec le produit issu de l'exemple C, puis comparativement à un copolyacrylamide linéaire de même cationicité, de viscosité UL de 20 3,0, commercialisé par le Demandeur sous le nom FO 4440.

Les résultats sont reportés sur le tableau 2 ci-après.

Tableau 2

25

30

35

Dosage % polymère	FO 4440 % rétention	Terpolymère C % rétention
0,03	58	72
0,05	64	81
0,2	75	87
0,3	77	90
0,5	76,5	90,5
0,7	74,5	92,5

On observe un net avantage du polymère amphotère moyennement cationique conforme à l'invention par rapport à un copolymère cationique de même charge. Le produit amphotère voit son effet démarrer beaucoup plus rapidement et permet d'accéder à des chiffres de rétention très élevés.

Le procédé selon l'invention, qui consiste, parmi les polyacrylamides, à avoir choisi un polyacrylamide ternaire amphotère sous forme de poudre en association avec de la bentonite, permet non seulement d'améliorer le taux de rétention de manière inattendue par rapport aux autres polyacrylamides, donc l'efficacité du traitement, mais permet également d'améliorer la clarté des eaux sous toile et ce sans effet inverse. En outre, il permet de traiter avec succès des pâtes chargées.

Par rapport à l'association bentonite et polyacrylamide linéaire en poudre, tels que décrits dans les brevets US-A-3 052 595 et le 4 305 781 cités dans le préambule, on observe ainsi une amélioration du taux de rétention de l'ordre de dix à vingt pourcent (10 à 20 %), ce qui entraîne une réduction conséquente de la pollution et autorise une meilleure recirculation des fines et des charges dans le circuit machine, et une meilleure conduite de ces machines. En outre, on observe moins de dépôts bactériens dans le circuit, donc moins de défauts, moins de casses, moins de trous dans le papier.

Par rapport aux mélanges de bentonite et d'émulsions de polyacrylamide, on observe moins de rejet d'huile ou d'agents tensioactifs, qui comme déjà dit, affectent les propriétés du papier fini.

Par rapport aux autres polyacrylamides en poudre, l'utilisation de polyacrylamides amphotères autorise des vitesses de dissolution élevées, évite la surflocculation, donc l'absence de flocage sur le papier, et comme déjà dit, l'absence d'effet inverse en cas de surdosage.

Revendications

5 **1/ Procédé pour la fabrication d'un papier ou d'un carton à rétention améliorée, dans lequel on ajoute à la suspension fibreuse un polyacrylamide et de la bentonite, caractérisé en ce que le polyacrylamide est un terpolymère linéaire amphotère, et est introduit dans la suspension fibreuse sous forme de poudre mise en solution, à raison de 0,03 à 1,0 pour mille (0,03 à 1,0 %) en poids, du poids sec de la suspension fibreuse.**

2/ Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le terpolyacrylamide amphotère est un polyélectrolyte à haut poids moléculaire formé d'acrylamide et d'au moins deux autres monomères, respectivement l'un anionique et l'autre cationique, mais à caractère cationique prédominant.

10 **3/ Procédé selon la revendication 2, caractérisé :**

- en ce que le monomère anionique est choisi dans le groupe constitué par l'acide acrylique et l'acide acrylamidométhylpropylsulfonique (AMPS) ;

15 - et en ce que le monomère cationique est choisi dans le groupe constitué par le chlorure d'acrylamido-propylméthylammonium (APTAC), le chlorure de méthacrylamidopropyltriméthylammonium (MAP-TAC), l'acrylate de diméthylaminoéthyle (ADAME), le méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternarisés ou salifiés (MADAME), le chlorure de triméthylaminoéthylacrylate, le méthylsulfate de triméthylaminoéthylacrylate, le chlorure de triméthylaminoéthylméthacrylate, le méthylsulfate de triméthylaminoéthylméthacrylate.

4/ Procédé selon la revendication 3, caractérisé :

20 - en ce que le terpolymère amphotère est un terpolymère à prépondérance cationique comprenant en poids molaire :

- . au moins 40 moles pourcent d'acrylamide ;
- . de 5 à 15 moles pourcent de monomère anionique ;
- . de 10 à 50 moles pourcent de monomère cationique ;

25 - et en ce que la charge anionique est au plus égale à la charge cationique.

30

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 93 42 0302

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
A,D	EP-A-0 017 353 (ALLIED COLLOIDS LIMITED) * le document en entier * ---	1	D21H21/10 D21H17/37 D21H17/68 D21H17/45
A	ABSTRACT BULLETIN OF THE INSTITUTE OF PAPER SCIENCE AND TECHNOLOGY vol. 62, no. 10, Avril 1992, ATLANTA US page 1165 KAJASVIRTA, R. 'Supercoagulation in the control of wet-end chemistry by synthetic polymer and activated bentonite' * abrégé * & Advanced Topics Wet-end Chem. Short Course (Seattle) Notes, pages 35-38, 11 oct. 1989 * le document en entier * ---		
A,D	US-A-3 052 595 (PYE) ---		
A,D	EP-A-0 235 893 (ALLIED COLLOIDS LIMITED) -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			D21H
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE	Date d'achèvement de la recherche 01 OCTOBRE 1993	Examinateur SONGY Odile	
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 & : membre de la même famille, document correspondant	
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			