

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
18 janvier 2001 (18.01.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/04189 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷: C08J 5/22,
B05D 1/28

(21) Numéro de la demande internationale:
PCT/EP00/06616

(22) Date de dépôt international: 10 juillet 2000 (10.07.2000)

(25) Langue de dépôt: français

(26) Langue de publication: français

(30) Données relatives à la priorité:
MI99A001500 8 juillet 1999 (08.07.1999) IT

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): SOLVAY
(SOCIÉTÉ ANONYME) [BE/BE]; Rue Du Prince Albert
33, B-1050 Bruxelles (BE).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): BOTTE,
Luc [BE/IT]; Via Forli, 22, I-57013 Rosignano-Solvay
(IT). BRUNEA, John, A. [FR/FR]; Avenue de la
République 33, F-39500 Tavaux (FR).

(74) Mandataires: ANTHOINE, Paul etc.; Département de la
Propriété Industrielle, Rue de Ransbeek 310, B-1120 Brux-
elles (BE).

(81) États désignés (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID,
IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ,
PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

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

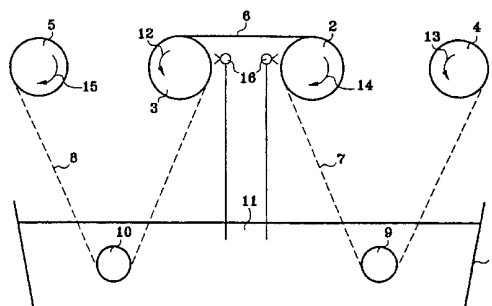
Publiée:

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

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

(54) Title: METHOD FOR GRAFTING A MONOMER ON A POLYMER FILM

(54) Titre: PROCEDE POUR GREFFER UN MONOMERE SUR UN FIL EN MATIERE POLYMERE



(57) Abstract: The invention concerns a method for grafting a monomer on a polymer film which consists in contacting the film with a liquid solution of the monomer, by applying at least said film on a cellular sheet whereof the cells have been filled with said monomer solution.

(57) Abrégé: Procédé pour greffer un monomère sur un film en matière polymère, dans lequel on met le film en contact avec une solution liquide du monomère, en appliquant une face au moins dudit film sur une feuille alvéolaire dont les alvéoles ont été remplies de ladite solution de monomère.



WO 01/04189 A1

Procédé pour greffer un monomère sur un fil en matière polymère

L'invention concerne un procédé pour greffer un monomère sur un film en matière polymère.

Le greffage de monomères sur des films en matière polymère est une technique bien connue pour conférer à ces films des propriétés particulières.

5 Dans cette technique connue, on génère des radicaux libres dans le film et on met celui-ci en contact avec une solution du monomère de manière que celui-ci réagisse avec les radicaux libres. Cette technique trouve une application dans la fabrication des membranes échangeuses d'ions par greffage radiochimique [J. of Membrane Science, 67 (1992) pages 263-271].

10 Cette technique de greffage s'est toutefois révélée difficile à appliquer industriellement, du fait qu'elle nécessite généralement de longues durées de traitement. D'autre part, dans le cas de films de grandes dimensions, des précautions doivent être prises pour éviter des déformations locales ou des tensions internes dans le film greffé.

15 L'invention tend à remédier à ces inconvénients, en fournissant un procédé nouveau de greffage de monomères sur des films polymères, qui est rapide et économique et qui réduit, voire supprime, la formation de tensions internes ou de déformations dans le cas de films de grandes dimensions.

20 En conséquence, l'invention concerne un procédé pour greffer un monomère sur un film en matière polymère, dans lequel on met le film en contact avec une solution liquide du monomère ; selon l'invention, pour mettre le film en contact avec la solution du monomère, on loge la solution dans des alvéoles d'au moins une feuille alvéolaire que l'on applique contre au moins une face du film.

25 Dans le procédé selon l'invention, la matière polymère du film et le monomère ne sont pas critiques et dépendent essentiellement des applications auxquelles on destine le film greffé. La solution du monomère peut être indifféremment une solution organique ou une solution inorganique. On préfère les solutions organiques. Le solvant doit être choisi de telle sorte qu'il dissolve

le monomère et soit sensiblement inerte vis-à-vis de la matière polymère du film. Le choix du solvant de la solution peut dès lors être aisément déterminé en fonction du monomère et de la matière polymère du film.

La feuille alvéolaire a pour fonction d'emprisonner la solution du monomère dans ses alvéoles, pour la maintenir au contact du film. La feuille alvéolaire doit par conséquent être inerte vis-à-vis de la solution de monomère et de la matière polymère du film, dans les conditions de pression et de température qui règnent normalement pendant l'exécution du procédé. L'épaisseur de la feuille alvéolaire et les dimensions et la forme des alvéoles (notamment la profondeur des alvéoles) doivent être calibrées de manière à emprisonner un volume adéquat de la solution de monomère au contact du film. Ces caractéristiques des alvéoles vont dépendre de divers paramètres, en particulier de la solution de monomère, de sa viscosité et de sa tension superficielle. Elles doivent être déterminées dans chaque cas particulier. A titre d'exemple, pour ce qui concerne la profondeur des alvéoles, on recommande des valeurs comprises entre 0,05 et 5 mm, les valeurs de 0,08 à 2 mm convenant bien, celles situées entre 0,1 et 1 mm étant préférées. La forme des alvéoles n'est généralement pas critique et peut par exemple être carrée, rectangulaire, ou hexagonale.

La feuille alvéolaire peut être une feuille gaufrée. On préfère utiliser un treillis, par exemple obtenu par tissage. Dans cette forme de réalisation préférée de l'invention, les mailles du treillis constituent les alvéoles précitées de la feuille alvéolaire.

Dans une forme de réalisation particulière de l'invention, pour mettre le film en contact avec la feuille alvéolaire, on les enroule sur une bobine, de telle sorte que la feuille alvéolaire soit interposée entre les spires successives du film sur la bobine. Dans cette forme de réalisation particulière de l'invention, on fait circuler le film ou la feuille alvéolaire dans un bain de la solution de monomère, avant de les enrouler ensemble sur la bobine. En variante, le film et la feuille alvéolaire circulent tous les deux dans le bain de la solution avant d'être enroulés ensemble sur la bobine. Dans cette forme de réalisation de l'invention, la feuille alvéolaire remplit deux fonctions. D'une part, elle sert à entraîner la solution de monomère dans ses alvéoles jusqu'au contact du film ; d'autre part, elle sert à retenir un volume suffisant de ladite solution au contact du film pour permettre la réaction de greffage du monomère sur le film.

Dans le procédé selon l'invention, la réaction de greffage a pour effet de consommer le monomère contenu dans les alvéoles de la feuille alvéolaire. La solution de monomère doit par conséquent être régénérée périodiquement, si on désire réaliser un greffage profond du monomère dans le film polymère. A cet effet, dans une variante avantageuse de la forme de réalisation qui vient d'être décrite, le film et la feuille alvéolaire sont alternativement enroulés sur la bobine et déroulés de celle-ci et, entre deux enroulements successifs sur la bobine, on fait circuler le film ou la feuille alvéolaire dans le bain de la solution de monomère. Dans une autre variante de ladite forme de réalisation de l'invention, on met en œuvre deux bobines et deux feuilles alvéolaires et on enroule le film alternativement sur une des bobines avec une des feuilles alvéolaires et sur l'autre bobine avec l'autre feuille alvéolaire. Dans cette variante de l'invention, le film ou, de préférence, chaque feuille alvéolaire circule dans le bain de la solution de monomère, avant chaque enroulement sur une bobine. Cette variante de l'invention, qui est préférée, permet de réduire sensiblement, voire de supprimer, la formation de tensions internes permanentes dans le film greffé et elle évite que celui-ci présente des déformations, des plis ou des déchirures. Dans les deux variantes de l'invention qui viennent d'être décrites, le nombre d'enroulements et de déroulements successifs du film vont dépendre du taux de greffage recherché, celui-ci (exprimé en %) étant défini par l'expression

$$t = \frac{P - P^{\circ}}{P^{\circ}} \times 100,$$

où P° et P désignent la masse du film, respectivement avant et après le greffage. Les vitesses optimum d'enroulement et de déroulement du film sur les bobines sont déterminées en fonction du degré de dilatation que le film subit pendant le greffage. Elles dépendent de divers paramètres, tels que la matière polymère du film, le monomère, la vitesse de greffage et les dimensions du film et doivent être déterminées dans chaque cas particulier par un travail de routine au laboratoire.

Le procédé selon l'invention, particulièrement sa forme de réalisation particulière qui vient d'être décrite, permet de régler à volonté le volume de la solution de monomère au contact du film. Il présente ainsi l'avantage d'optimiser le taux de greffage du film.

Le procédé selon l'invention s'applique spécialement au greffage radiochimique d'un monomère sur un film en matière polymère dans lequel des

radicaux libres ont été formés par ionisation. Dans cette application de l'invention, le traitement du film polymère avec les radiations ionisantes est habituellement effectué en milieu oxygéné (par exemple en présence d'air), de manière à convertir les radicaux libres en (hydro)peroxydes qui réagissent ensuite avec le monomère à greffer.

Des informations concernant le greffage radiochimique sont accessibles dans J. of Membrane Science, 67 (1992) pages 263-271. Dans cette application de l'invention, l'ionisation du film peut être exécutée avant ou pendant que la feuille alvéolaire est mise en contact avec le film et l'énergie des radiations ionisantes à mettre en œuvre va dépendre du taux de greffage recherché, tel que défini plus haut. Cette application de l'invention convient spécialement bien pour la fabrication de membranes échangeuses d'ions.

On entend, par membrane échangeuse d'ions, une feuille mince, non poreuse, imperméable aux liquides et perméables aux ions. Parmi les membranes échangeuses d'ions, on distingue les membranes cationiques et les membranes anioniques. Par définition, les membranes cationiques sont sélectivement perméables aux cations et imperméables aux anions. De manière similaire, les membranes anioniques sont sélectivement perméables aux anions et imperméables aux cations.

Dans cette application de l'invention, la capacité d'échange ionique de la membrane va dépendre de divers paramètres, notamment du monomère greffé et du taux de greffage. A titre d'exemple, celui-ci peut être avantageusement compris entre 10 et 80 %, les valeurs situées entre 20 et 50 % convenant généralement bien.

Dans cette application de l'invention, le choix de la matière polymère du film va dépendre de la destination de la membrane. En fonction de cette destination, la matière polymère du film peut par exemple appartenir au groupe comprenant le polyéthylène, le polypropylène, le polychlorure de vinyle, le polyfluorure de vinylidène, le polytétrafluoroéthylène, les copolymères de l'éthylène et du tétrafluoroéthylène, les copolymères du propylène et du tétrafluoroéthylène, les copolymères du tétrafluoroéthylène et d'éther perfluorovinyle et les copolymères de l'hexafluoropropylène et du tétrafluoroéthylène.

Dans le cas d'une membrane cationique, le monomère peut avantageusement être sélectionné parmi les composés comprenant un radical aryle, susceptibles de recevoir des groupements fonctionnels cationiques, dérivés d'acide sulfonique, d'acide carboxylique ou d'acide phosphonique. Les alcénylbenzènes et les polyalcénylbenzènes constituent des exemples de tels monomères, le styrène étant préféré.

Dans le cas d'une membrane anionique, le monomère peut avantageusement être sélectionné parmi les composés aminés et les précurseurs des composés aminés. On entend désigner, par précurseur d'un composé aminé, un composé qui, après greffage sur le film polymère, porte des sites actifs, susceptibles de réagir avec une amine pour former un groupement basique comparable à une amine. Comme exemples de composés aminés utilisables dans le procédé selon l'invention, on trouve les composés hétérocycliques azotés (notamment la vinyl 4 pyridine) et les alkylamines (notamment la triméthylamine). Les halogénoalkylstyrènes constituent des exemples de précurseurs de composés aminés, parmi lesquels le chlorométhylstyrène (qui est ensuite aminé par réaction avec de la triméthylamine) convient spécialement bien.

Des informations concernant la fabrication de membranes cationiques et de membranes anioniques par greffage de sites actifs sur un film polymère sont notamment accessibles dans la demande de brevet français FR 2 641 539 et dans la demande internationale WO 97/15612.

Des particularités et détails de l'invention vont apparaître au cours de la description suivante des dessins annexés, qui représentent schématiquement une installation pour la mise en œuvre d'une forme de réalisation préférée de l'invention.

La figure 1 montre schématiquement, en section transversale verticale, une installation pour la mise en œuvre d'une forme de réalisation préférée de l'invention;

La figure 2 montre, à grande échelle, un détail de l'installation de la figure 1;

La figure 3 montre une forme de réalisation modifiée de l'installation de la figure 1.

Dans ces figures, des mêmes notations de référence désignent des éléments identiques.

L'installation représentée à la figure 1 comprend, au dessus d'une cuve 1, deux bobines 2 et 3 et deux rouleaux cylindriques 4 et 5. Les bobines 2 et 3 et les rouleaux 4 et 5 sont horizontaux et ont leurs axes respectifs sensiblement parallèles. Un film en matière polymère 6 est enroulé partiellement sur la bobine 2 et partiellement sur la bobine 3. Un treillis en matière inerte 7 est enroulé partiellement sur la bobine 2 et partiellement sur le rouleau 4 et un second treillis 8 en matière inerte, sensiblement identique au treillis 7, est enroulé partiellement sur la bobine 3 et partiellement sur le rouleau 5. Sur la bobine 2, les spires du film 6 alternent avec les spires du treillis 7, comme la figure 2 le montre à plus grande échelle. Sur la bobine 3, les spires du film 6 alternent avec les spires du treillis 8. La position du film 6 et du treillis 8 sur la bobine 3 est sensiblement identique à la représentation de la figure 2. Entre la bobine 2 et le rouleau 4, le treillis 7 passe sur un rouleau intermédiaire 9 disposé dans la cuve 1. Entre la bobine 3 et le rouleau 5, le treillis 8 passe sur un autre rouleau intermédiaire 10, qui est également disposé dans la cuve 1. La cuve 1 contient une solution de monomère 11 à greffer sur le film 6, dont le volume est suffisant pour que les rouleaux intermédiaires 9 et 10 y soient complètement immergés.

Conformément à l'invention, pour greffer un monomère sur un film polymère au moyen de l'installation de la figure 1, on soumet d'abord le film à des radiations ionisantes d'énergie suffisante pour y générer des radicaux libres. On enroule ensuite le film irradié 6 et le treillis 7 sur la bobine 2, on attache l'extrémité libre du film 6 à la bobine 3 et l'extrémité libre du treillis 7 au rouleau 4, on enroule le treillis 8 sur le rouleau 5 et on attache son extrémité libre à la bobine 3 et on verse un volume suffisant de solution de monomère 11 dans la cuve 1 pour que les deux rouleaux 9 et 10 y soient entièrement immergés. Le fonctionnement de l'installation de la figure 1 comporte plusieurs phases successives. Dans une première phase, on entraîne la bobine 3 dans le sens de la flèche 12, pour dérouler progressivement le film 6 de la bobine 2 et le treillis 8 du rouleau 5 et les enrouler ensemble sur la bobine 3. Simultanément, on entraîne le rouleau 4 dans le sens de la flèche 13 pour dérouler le treillis 7 de la bobine 2 et l'enrouler sur le rouleau 4. Les vitesses d'entraînement respectives de la bobine 3 et du rouleau 4 sont synchronisées de manière à éviter des tensions ou des plis dans le film 6 ou le treillis 7. Entre le rouleau 5 et la bobine 3, le

treillis 8 passe sur le rouleau intermédiaire 10 et s'imprègne ainsi de la solution 11 qu'il véhicule jusqu'au contact du film 6 sur la bobine 3. Lorsque la bobine 2 a été entièrement déroulée, on passe à la seconde phase de fonctionnement de l'installation. Dans cette seconde phase, on inverse les sens de rotation des bobines 2 et 3 et des rouleaux 4 et 5. A cet effet, on entraîne la bobine 2 dans le sens de la flèche 14 et on entraîne le rouleau 5 dans le sens de la flèche 15. De la sorte, le film 6 est progressivement rembobiné sur la bobine 2, le treillis 8 est rembobiné sur son rouleau 5 et le treillis 7 est déroulé de son rouleau 4, passe sur le rouleau intermédiaire 9 et s'imprègne de la solution 11 qu'il véhicule ensuite jusqu'au contact du film 6 sur la bobine 2. La deuxième phase est poursuivie jusqu'à ce que le film 6 ait été entièrement déroulé de la bobine 3 et enroulé sur la bobine 2.

Les deux phases de fonctionnement qui viennent d'être décrites sont répétées autant de fois qu'il est nécessaire pour obtenir le taux de greffage voulu.

15 Dans l'installation de la figure 1, la face du film 6 qui est concave sur la bobine 2 est également concave sur la bobine 3.

L'installation de la figure 3 diffère de celle de la figure 1 par le sens d'enroulement du film 6 et du treillis 7 sur la bobine 2. Les sens d'enroulement respectifs du film 6 sur les bobines 2 et 3 sont choisis de telle sorte que la face du film qui est concave sur la bobine 2, soit convexe sur la bobine 3. L'installation de la figure 3 présente ainsi l'avantage d'éviter un cintrage permanent du film greffé.

Dans une variante d'exécution des deux formes d'exécution des figures 1 à 3, le film 6 est soumis aux radiations ionisantes après qu'il ait été enroulé sur la bobine 2 avec le treillis 7.

Dans une autre variante d'exécution des figures 1 à 3, on projette la solution du monomère sur le film 6 et/ou les treillis 7 et 8 au moyen de gicleurs appropriés 16 qui se trouvent en communication avec le bain de solution 11. Dans cette variante de réalisation du procédé selon l'invention, la circulation des treillis 7 et 8 dans le bain de solution 11 devient facultative et les rouleaux intermédiaires 9 et 10 peuvent par conséquent être supprimés.

Dans le procédé selon l'invention, décrit en référence aux figures 1 à 3, la longueur des treillis 7 et 8 doit être supérieure à celle de la partie utile du film 6, pour tenir compte d'une dilatation du film pendant l'imprégnation avec la solution de monomère 11 (la partie utile du film étant celle que l'on souhaite effectivement traiter avec la solution).

Le procédé qui vient d'être décrit en référence aux figures 1 à 3 et ses variantes d'exécution trouvent une application intéressante pour la fabrication de membranes cationiques et de membranes anioniques destinées à la fabrication de solutions aqueuses d'hydroxyde de sodium par électrodialyse de solutions aqueuses de chlorure de sodium ou de carbonate de sodium. Dans cette application de l'invention, le film 6 est avantageusement un film en polymère ou copolymère fluoré, par exemple en polytétrafluoroéthylène ou en copolymère de l'éthylène et du tétrafluoroéthylène.

Pour fabriquer une membrane anionique, la solution de monomère 11 peut par exemple comprendre une solution de chlorométhylstyrène dans de l'éthanol. La feuille greffée obtenue à l'issue du procédé est ensuite traitée avec une solution aqueuse de triméthylamine pour fixer des groupes d'ammonium quaternaire sur les radicaux chlorométhyl du film.

Pour fabriquer une membrane cationique, la solution de monomère 11 peut comprendre, par exemple, une solution de styrène dans de l'éthanol. La feuille greffée obtenue à l'issue du procédé est ensuite soumise successivement à un traitement avec de l'acide chlorosulfonique et à une hydrolyse avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium pour créer les sites cationiques actifs.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour greffer un monomère sur un film en matière polymère, dans lequel on met le film en contact avec une solution liquide du monomère, caractérisé en ce que pour mettre le film en contact avec la solution du monomère, on loge la solution dans des alvéoles d'au moins une feuille alvéolaire que l'on applique contre au moins une face du film.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on fait circuler le film et/ou la feuille alvéolaire dans un bain de la solution et on les enroule ensuite sur une bobine.
3. Procédé selon la revendication 2 ou 3, caractérisé en ce qu'on déroule la feuille alvéolaire d'un rouleau, pendant qu'on l'enroule avec le film sur la bobine.
4. Procédé selon la revendication 2 ou 3, caractérisé en ce qu'on met en œuvre deux bobines et deux feuilles alvéolaires et on enroule le film alternativement sur une des bobines avec une des feuilles alvéolaires et sur l'autre bobine avec l'autre feuille alvéolaire.
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que les deux feuilles alvéolaires sont disposées respectivement sur deux rouleaux où on les enroule et déroule alternativement.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'avant et/ou pendant que l'on applique la feuille alvéolaire sur le film, on soumet celui-ci à des radiations ionisantes.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la feuille alvéolaire comprend un treillis.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il est appliqué à la fabrication d'une membrane échangeuse d'ions.
9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la matière polymère du film est sélectionnée dans le groupe comprenant le polyéthylène, le polypropylène, le polychlorure de vinyle, le polyfluorure de vinylidène, le polytétrafluoroéthylène, les copolymères de l'éthylène et du tétrafluoroéthylène,

les copolymères du propylène et du tétrafluoroéthylène, les copolymères du tétrafluoroéthylène et d'éther perfluorovinyle et les copolymères de l'hexafluoropropylène et du tétrafluoroéthylène, et en ce que le monomère est sélectionné parmi les composés comprenant un radical aryle, les composés
5 aminés et les précurseurs des composés aminés.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le monomère est sélectionné parmi les alcénylbenzènes, les (polyalcényl)benzènes, les halogénoalkylstyrènes et les composés hétérocycliques azotés comprenant un radical alcényle.

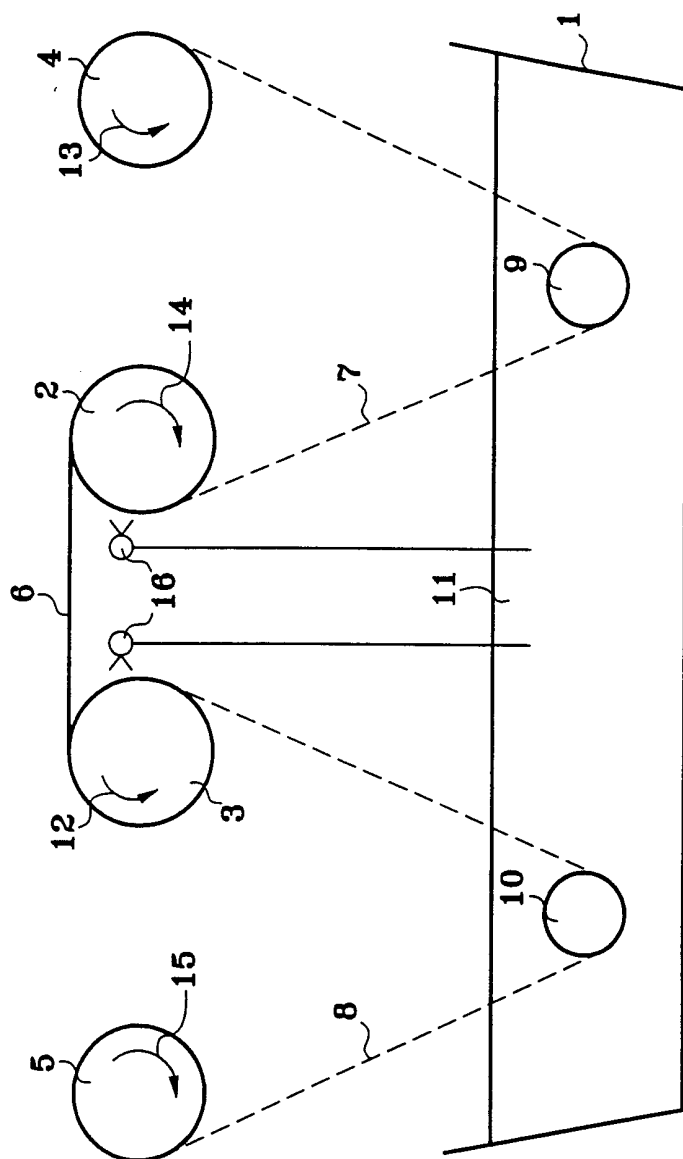


FIG. 1

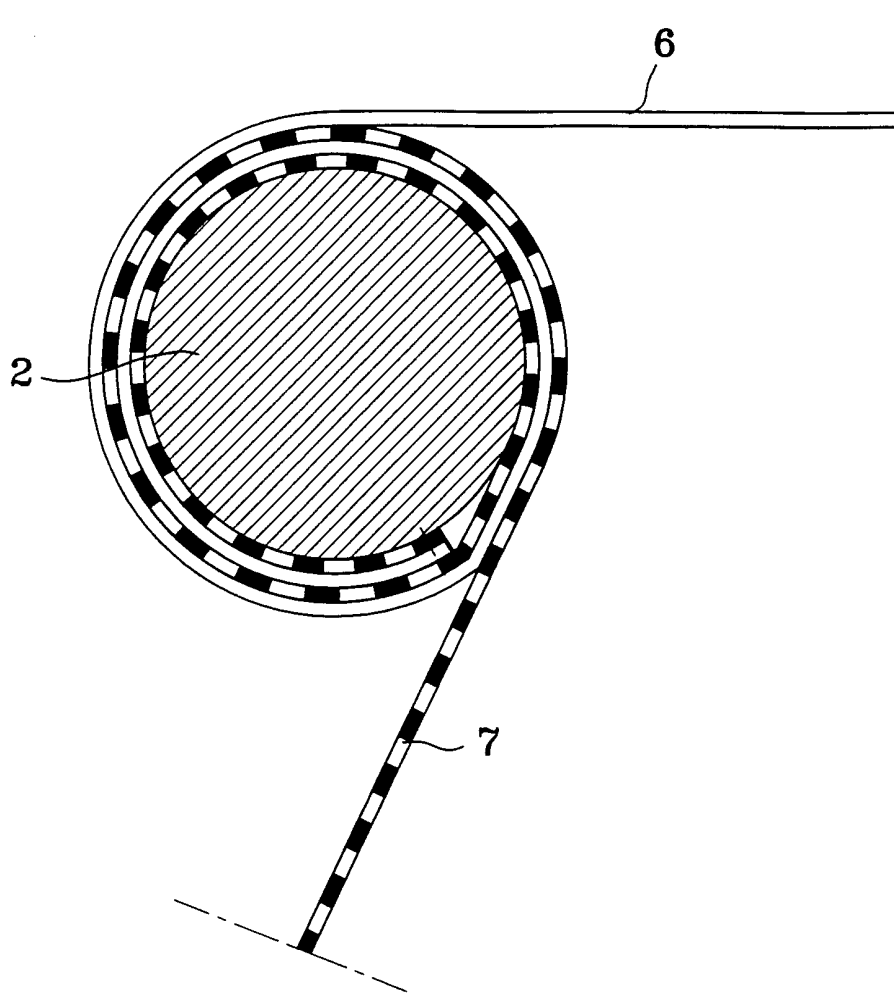


FIG.2

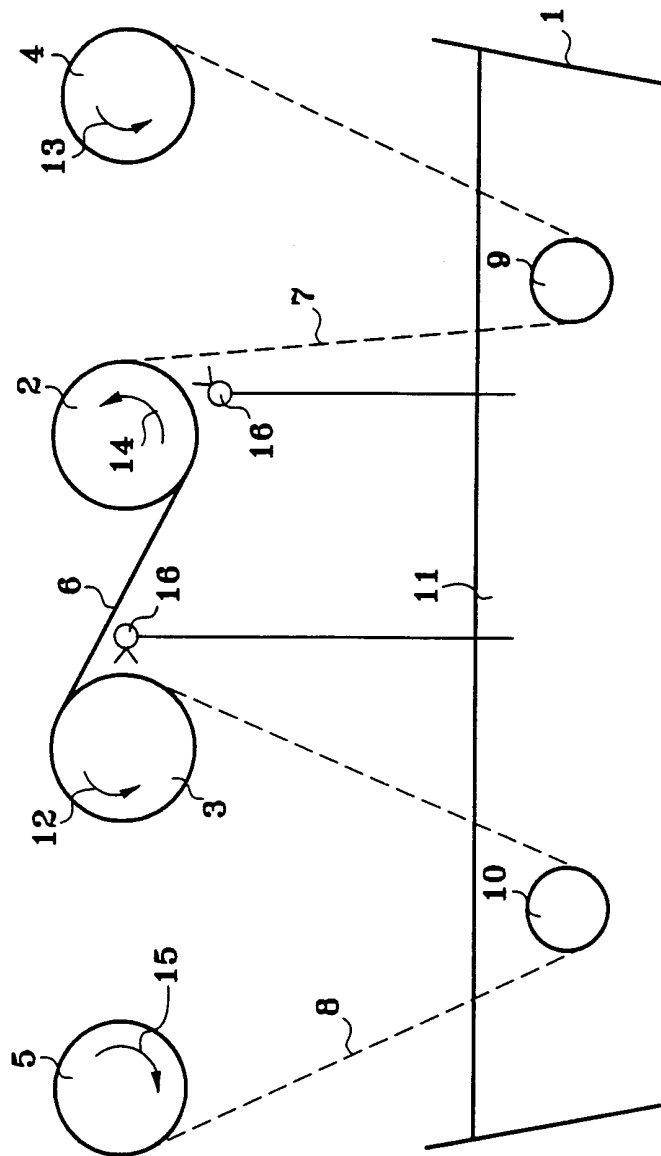


FIG. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/06616

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C08J5/22 B05D1/28

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08J B05D B01D

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 288 467 A (MACHI SUEO ET AL) 8 September 1981 (1981-09-08) column 1, line 46 - line 50; examples ---	1-10
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 154 (C-119), 14 August 1982 (1982-08-14) & JP 57 073027 A (YUASA BATTERY CO LTD; OTHERS: 02), 7 May 1982 (1982-05-07) abstract ---	1-10
A	EP 0 578 886 A (HAMAMATSU SEISAKUSHO KK) 19 January 1994 (1994-01-19) column 3, line 9 - line 43 column 6, line 42 - column 7, line 3 -----	1

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

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

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 December 2000

Date of mailing of the international search report

08/12/2000

Name and mailing address of the ISA

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

Authorized officer

Attalla, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/06616

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4288467 A	08-09-1981	JP 1198284 C JP 55106237 A JP 58022046 B	21-03-1984 14-08-1980 06-05-1983

JP 57073027 A	07-05-1982	NONE	

EP 0578886 A	19-01-1994	JP 5345407 A AU 640877 B	27-12-1993 02-09-1993

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dema Internationale No
PCT/EP 00/06616

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08J5/22 B05D1/28

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

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

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

CIB 7 C08J B05D B01D

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 4 288 467 A (MACHI SUEO ET AL) 8 septembre 1981 (1981-09-08) colonne 1, ligne 46 - ligne 50; exemples ---	1-10
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 154 (C-119), 14 août 1982 (1982-08-14) & JP 57 073027 A (YUASA BATTERY CO LTD;OTHERS: 02), 7 mai 1982 (1982-05-07) abrégé ---	1-10
A	EP 0 578 886 A (HAMAMATSU SEISAKUSHO KK) 19 janvier 1994 (1994-01-19) colonne 3, ligne 9 - ligne 43 colonne 6, ligne 42 -colonne 7, ligne 3 -----	1

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

1 décembre 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

08/12/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

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

Fonctionnaire autorisé

Attalla, G

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demr Internationale No

PCT/EP 00/06616

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4288467 A	08-09-1981	JP 1198284 C JP 55106237 A JP 58022046 B	21-03-1984 14-08-1980 06-05-1983
JP 57073027 A	07-05-1982	AUCUN	
EP 0578886 A	19-01-1994	JP 5345407 A AU 640877 B	27-12-1993 02-09-1993