



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1000532A5

NUMERO DE DEPOT : 8700530

Classif. Internat.: H01M

Date de délivrance : 17 Janvier 1989

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d' invention, notamment l' article 22;

Vu l' arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d' invention, notamment l' article 28;

Vu le procès verbal dressé le 13 Mai 1987 à 15h20
à l' Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : DURACELL INTERNATIONAL INC,
Berkshire Industrial Park Bethel, Connecticut(ETATS-UNIS D'AMERIQUE)

représenté(e)(s) par : MODRIE Guy, BUREAU GEVERS S.A., Rue de Livourne 7 -
1050 BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : CATHODES EN POLYSULFURES DE METAUX LOURDS MIXTES INSOLUBLES.

INVENTEUR(S) : Barnette Luverne Harleigh, 28 Claire Avenue, Derry, New Hampshire 03038 (US); Bowden William Lee, 6 Torrey Road, Nashua, New Hampshire 03060 (US); Demuth David Leigh, 18 Caghey Street, Waltham, Massachusetts 02154 (US)

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l' invention, sans garantie du mérite de l' invention ou de l' exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeur(s).

Bruxelles, le 17 Janvier 1989
PAR DELEGATION SPECIALE :

D. VANDERGHEYNST
Conseiller-adjoint à l'Office
de la Propriété Industrielle

"Cathodes en polysulfures de métaux lourds mixtes insolubles".

La présente invention est relative aux suflures de métaux et en particulier à des polysulfures de métaux utilisés comme matières pour cathodes dans les piles électrochimiques non aqueuses.

5 Le soufre élémentaire a une capacité électrochimique théorique extrêmement élevée (1,6 A-hr/g) et on l'a en fait utilisé comme cathode dans les piles électrochimiques. Toutefois, une telle utilisation du soufre a été limitée par divers inconvénients qui res-
10 treignent fortement la possibilité d'atteindre effectivement une telle capacité élevée et qui en outre ont empêché d'utiliser le soufre dans de nombreuses applications en piles. Le soufre est presque un isolant en présentant une conductivité ionique et électronique très faible, alors qu'au moins une conductivité électronique de la matière
15 de cathode est nécessaire pour arriver à une utilisation raisonnable de cette matière. De ce fait, des cathodes en soufre ont exigé des inclusions massives, réductrices de capacité et formées par des conduc-
20 teurs électroniques sans activité cathodique. Dans des applications en piles à électrolyte solide il a fallu encore prévoir d'autres conduc-
20 teurs ioniques de faible capacité ou sans activité cathodique, réducteurs de capacité.

 En plus de sa faible conductivité, le soufre présente une pression de vapeur et une vitesse de dissolution relativement élevées avec la tendance résultante à une réduction de la durée
25 des piles par court-circuitage interne, en particulier lors d'un stockage à des températures élevées. De ce fait les cathodes en soufre n'ont
25 généralement été utilisées que dans des piles pour températures élevées, dans lesquelles le soufre se trouve à l'état fondu durant le fonctionnement avec une conductivité accrue, et dans lesquelles
30 le soufre fondu est nécessairement totalement enfermé.

Pour utiliser au moins partiellement la capacité inhérente du soufre, on a utilisé comme cathodes des sulfures de métaux, tels que PbS , AgS , etc., en particulier dans les piles à électrolyte solide. Bien que ces matières ne présentent pas la pression de vapeur ou la vitesse de dissolution élevées préjudiciables du soufre élémentaire, elles ne présentent pas non plus des capacités plus ou moins voisines de la capacité théorique du soufre.

Des disulfures de métaux, tels que FeS_2 , CoS_2 et NiS_2 , en raison de leur teneur relativement plus élevée en soufre, donnent des capacités plus élevées que les matières en monosulfures et on les a utilisés de façon efficace dans des piles, en particulier dans des piles opérant à des températures élevées. La capacité théorique du FeS_2 par exemple est de 0,730 A-hr/g, une capacité d'environ 0,700 A-hr/g étant en réalité obtenue. Les capacités de ces matières ne pouvaient toutefois pas encore se comparer favorablement à celle du soufre élémentaire.

Une autre classe de sulfures de métaux comprend les composés d'intercalation de métaux de transition. Cette classe est exemplifiée de la meilleure manière par le disulfure de titane (TiS_2). Des cathodes formées de ces matières conviennent le mieux pour des piles rechargeables à cause de la réversibilité totale des réactions d'intercalation avec les ions de métaux alcalins. Toutefois, ces matières donnent moins de capacité primaire que d'autres sulfures de métaux puisque le soufre lui-même ne participe pas à la réaction des piles électrochimiques.

Des polysulfures de métaux alcalins, tels que le Li_2S_x et le Na_2S_x , où $x < 1$, représentent une autre classe de sulfures de métaux que l'on a utilisés comme cathodes dans les piles électrochimiques. Ces matières ont en fait montré des capacités relativement bonnes mais plusieurs désavantages importants accompagnent leur utilisation. Les électrolytes non aqueux de piles comportant les cathodes en polysulfures de métaux alcalins ont tendance à devenir de plus en plus visqueux avec une perte concomitante de conductivité et une capacité nettement réduite de taux de décharge. En outre, les polysulfures de métaux alcalins sont au moins partiellement

solubles dans les solvants d'électrolyte courants et sont, par conséquent, sujets à provoquer une décharge en circuit ouvert des piles sur des périodes prolongées de temps.

5 Le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4.481.267 appartenant à la demanderesse décrit une nouvelle classe de matières formées par des polysulfures de métaux, que l'on utilise comme cathodes dans les piles électrochimiques non aqueuses. Ces polysulfures de métaux se caractérisent par un rapport atomique soufre/
10 métal de transition, qui est supérieur à 3,5/1. Des exemples de tels polysulfures sont $\text{CoS}_{4,5}$, $\text{NiS}_{4,5}$, $\text{CuS}_{3,7}$ et $\text{FeS}_{4,5}$. Ces matières se rapprochent le plus de la capacité théorique du soufre, en présentant des capacités théoriques légèrement supérieures à 1,0 A-hr/g.

Ces polysulfures de métaux lourds peuvent se préparer par précipitation au départ d'un mélange d'une solution aqueuse
15 du chlorure de métal avec une solution aqueuse de polysulfure. Des solutions appropriées de polysulfure se préparent à partir de polysulfure d'ammonium ou de polysulfure de sodium par exemple. Dans une demande de brevet aux Etats-Unis d'Amérique en suspens M-3912, on décrit un procédé de préparation de polysulfures de métaux
20 lourds en utilisant du polysulfure d'ammonium. Ce procédé donne des produits qui, sauf le polysulfure de métal lourd, sont volatils et peuvent être éliminés par chauffage, ce qui simplifie ainsi la séparation. Lorsque des polysulfures préparés par ce procédé ou par le procédé décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique
25 n° 4.481.267 ne sont pas chauffés, ils ont un rapport soufre/métal allant de 3,5/1 à 5/1. Bien que ces matières aient une activité cathodique comme décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4.481.267, on a constaté qu'il y a moins de dégradation au stockage si les polysulfures de métaux lourds sont d'abord chauffés jusqu'à
30 une valeur de poids constant avant d'être transformés en cathodes. Un chauffage sous vide jusqu'à un poids constant élimine le soufre faiblement lié et donne des polysulfures présentant une proportion en soufre comprise entre 3,5/1 et 4,5/1.

D'une manière générale, les polysulfures de métaux
35 lourds mixtes de la présente invention répondent à la formule stoechio-

métrique $M(1)M(2)S_y$, où $M(1)$ et $M(2)$ sont des atomes de métaux lourds différents, S désigne le soufre, et y est supérieur ou égal à 4,5. Lorsqu'on utilise des métaux lourds mixtes dans la préparation du polysulfure, on a découvert que celui-ci a une teneur plus élevée de soufre après chauffage sous vide que lorsqu'on utilise un seul métal lourd. Ceci donne à son tour aux polysulfures de métaux lourds mixtes une capacité électrochimique plus élevée.

La présente invention a été faite lorsqu'on a mélangé une solution contenant des sels de deux métaux lourds différents avec une solution aqueuse de polysulfure de sodium. De façon plus particulière, lorsqu'on a mélangé une solution équimolaire aqueuse de $FeSO_4$ et de $CoSO_4$ avec un excès d'une solution aqueuse de polysulfure de sodium, on a eu une précipitation d'une matière qui, après lavage et séchage, s'est révélée être du $Co_{2,3}Fe_{0,7}S_{15}$. Cette matière a un rapport atomique soufre/métal de 5/1 après séchage sous vide à $110^\circ C$, ce qui est supérieur au rapport que l'on trouve normalement dans les polysulfures de métaux lourds simples après séchage sous vide à $110^\circ C$. Une modification de la concentration des sels dans la solution initiale apporte un changement de la composition du polysulfure mixte de métaux lourds. En outre, un changement des métaux dans les sels mène à des polysulfures de métaux lourds mixtes d'une composition différente. Il est évident que n'importe quel sel métallique qui est soluble dans l'eau pourrait être utilisé dans la préparation d'un polysulfure mixte de métaux lourds. De tels sels sont notamment les sels de cuivre, de titane, de vanadium, de chrome, de molybdène, de tungstène, de fer, de ruthénium, de cobalt, de rhodium et de nickel.

En plus de la préparation au départ de solutions aqueuses, il est également possible de préparer des polysulfures de métaux lourds mixtes à partir de solvants organiques, tels que le diméthylformamide ou l'éther diéthylique. Au lieu de polysulfure d'ammonium, le soufre pourrait être fourni au départ de H_2S et au départ du soufre élémentaire lui-même.

Un avantage de la présente invention est que des polysulfures de métaux lourds mixtes peuvent être préparés et utilisés comme matières à activité cathodique dans les piles électrochimiques. L'électrolyte employé dans les piles pourrait être aqueux, non aqueux ou solide. Lorsque l'électrolyte est non aqueux, l'anode peut être constituée d'un métal alcalin ou alcalino-terreux, tel que le lithium.

Un avantage supplémentaire est que les polysulfures de métaux lourds mixtes peuvent être préparés de façon plus économique que les polysulfures de métaux lourds simples. A titre d'exemple, le Co_2S_7 est un polysulfure qui convient comme matière de cathode mais est coûteux en raison du coût du cobalt. En remplaçant une partie du cobalt par un métal lourd différent et moins cher, comme le fer, le coût de la matière de cathode diminue.

Un autre avantage est que les polysulfures de métaux lourds mixtes ne montrent pas toujours des propriétés semblables à celles des polysulfures de métaux simples correspondants. A titre d'exemple, le Fe_3S_8 est très sensible à l'air et se décompose facilement. Par contre, un polysulfure de cobalt-fer ne présente pas ce problème.

Un but de la présente invention est de prévoir des matières formées par des polysulfures de métaux lourds mixtes, qui soient utiles comme substances à activité cathodique dans les piles électrochimiques.

Un autre but de la présente invention est de prévoir des matières formées par des polysulfures, qui soient moins chères à produire que les matières de polysulfures précédemment connues tout en assurant au moins la même capacité.

Ces buts et avantages apparaîtront clairement des Exemples suivants. Il doit être entendu que ces Exemples sont simplement illustratifs et que l'on pourrait préparer d'autres polysulfures de métaux lourds mixtes. En conséquence, les détails décrits dans ces exemples ne sont pas destinés à constituer des limitations quelconques de la présente invention. A moins d'indications contraires, toutes les parties sont des parties en poids.

Exemple 1

On prépare une solution aqueuse qui est équimolaire en FeSO_4 et en CoSO_4 . On y ajoute une solution aqueuse de polysulfure de sodium. La quantité ajoutée de polysulfure de sodium est inférieure à la quantité nécessaire pour précipiter la totalité des ions Co^{2+} et Fe^{2+} . Il se forme un précipité noir que l'on sépare par filtration. Le précipité noir est lavé et ensuite séché sous vide à 110°C jusqu'à obtention d'un poids constant. Le polysulfure mixte résultant de métaux lourds a été analysé et on a constaté qu'il répond à la formule $\text{Co}_{2,3}\text{Fe}_{0,7}\text{S}_{15}$. Ce polysulfure a un rapport atomique soufre/métal de 5/1, valeur qui est supérieure à celle que l'on trouve généralement dans les polysulfures simples de métaux lourds.

Exemple 2

On prépare une solution de $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ dans du diméthylformamide(DMF). A cette solution, on ajoute une solution de soufre élémentaire dans du DMF. On ajoute une quantité suffisante de soufre pour amener l'anion MoS_4^{-2} à l'anion MoS_9^{-2} . L'anion de polysulfure précipite sous forme de $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_9$ et on sépare celui-ci par filtration. On ajoute alors le $(\text{NH}_4)\text{MoS}_9$ à une solution de CuCl_2 dans du DMF. Le CuCl_2 est en excès molaire par rapport au $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_9$. On ajoute de l'éther diéthylique jusqu'à ce que la solution devienne trouble. Cette solution est alors refroidie et il se forme des cristaux de CuMoS_9 . Ce polysulfure mixte de métaux lourds a un rapport atomique soufre/métal de 4,5/1.

Exemple 3

On prépare une solution aqueuse ammoniacale de NH_4VO_3 . Cette solution est ensuite saturée par du H_2S pour former du $(\text{NH}_4)_3\text{V}_3\text{S}_4$ qui précipite sous forme de cristaux sombres. Ces cristaux sombres sont séparés de la solution par filtration. Les cristaux séparés sont ensuite dissous dans une solution aqueuse diluée d'hydroxyde de sodium. On ajoute ensuite du soufre avec agitation pour former du $(\text{NH}_4)_3\text{VS}_8$. On ajoute ensuite une solution de chlorure de cobalt (II) complexé avec de l'ammoniac pour former du $\text{Co}_3(\text{VS}_8)_2$.

Exemple comparatif A

On a préparé des piles du type pastille, présentant un diamètre externe de 24,5 mm et une hauteur de 3 mm, ces piles contenant chacune une anode formée d'une feuille de lithium (440 mA-hr) pressée sur une grille en nickel soudée au fond interne du logement de pile. Cette pile contenait un électrolyte de LiClO_4 0,75 M dans du carbonate de propylène et du déméthoxyéthane (rapport de 1/1 en volume). La cathode était constituée de 100 mg de Co_2S_7 conformé en un disque présentant une aire superficielle de 3 cm². Une pile a été déchargée à un taux de décharge élevé (500 Ω) et a donné 800 mA-hr/g jusqu'à une tension de blocage de 1 V. Une autre pile a été déchargée à un faible taux de décharge (2 k Ω) et a donné 1000 mA-hr/g jusqu'à une tension de blocage de 1 V. Ces deux décharges ont un plateau de tension principal à 1,8 V et un plateau plus court à 1,4 V.

Exemple comparatif B

On a fabriqué des piles du type pastille de la même façon que pour les piles de l'Exemple comparatif A, sauf que la cathode était constituée de 100 mg de Fe_3S_8 . Une pile a été déchargée à un taux élevé (500 Ω) et une autre pile à un faible taux (2 k Ω). Chaque décharge a donné à peu près la même capacité de 900 mA-hr/g jusqu'à une tension de blocage de 1 V. Les décharges avaient deux plateaux de tension d'une durée approximativement égale, le premier à 1,6 V et le second à 1,4 V.

Exemple 4

On a fabriqué des piles du type pastille de la même manière que pour les piles des Exemples Comparatifs A et B, sauf que la matière de cathode était constituée de 100 mg de $\text{Co}_{2,3}\text{Fe}_{0,7}\text{S}_{15}$. Une pile a été déchargée à un taux de décharge élevé (500 Ω) et a donné 1100 mA-hr/g jusqu'à une tension de blocage de 1 V. Une seconde pile a été déchargée à un faible taux de décharge (2 k Ω) et a donné 1300 mA-hr/g jusqu'à une tension de blocage de 1 V. Les deux décharges avaient deux plateaux de tension d'une durée à peu près équivalente, le premier à 1,8 V et le second à 1,4 V. Ces résultats apportent deux preuves que le $\text{Co}_{2,3}\text{Fe}_{0,7}\text{S}_{15}$ est une

matière nouvelle distincte et non pas un mélange des polysulfures de cobalt et de fer. La première preuve est que la capacité est supérieure à la somme des capacités des quantités nécessaires de polysulfures de cobalt et de fer. La seconde est l'absence d'un plateau de tension à 1,6 V qui existerait s'il y avait un polysulfure de fer
5 quelconque présent.

Les matières formées par les polysulfures de métaux lourds mixtes de la présente invention conviennent pour une utilisation à la fois dans des piles électrochimiques aqueuses et dans
10 des piles électrochimiques non aqueuses, puisque ces matières sont insolubles dans les solvants aqueux et non aqueux courants. De tels solvants sont le carbonate de propylène, l'acétonitrile, le diméthoxyéthane, le dioxolane, la gamma-butyrolactone, le tétrahydrofurane, le formiate de méthyle, le sulfoxyde de diméthyle, le dioxyde de soufre, des
15 solutions alcalines aqueuses, etc. En outre, de tels polysulfures de métaux lourds mixtes sont intéressants à titre de cathodes à haute capacité dans des piles à électrolyte solide, dans lesquelles l'électrolyte est constitué de sels métalliques à conduction ionique à l'état solide, tels que le LiI.

Pour tirer plein parti des hautes densités d'énergie des matières formées par des polysulfures suivant la présente invention, il est préférable que ces matières soient utilisées dans des piles non aqueuses comportant des anodes en métal alcalin ou alcalino-terreux, par exemple en lithium, ces matières donnant des piles
20 ayant des tensions typiques comprises entre 1,5 et 2 V.

Bien que les polysulfures de métaux lourds mixtes cités dans les Exemples soient limités à deux métaux lourds différents seulement, il est possible de préparer des polysulfures de métaux lourds mixtes constitués de trois métaux lourds différents ou plus.
30 Ceci pourrait être fait en préparant une solution de trois sels de métaux lourds ou plus, à partir de laquelle le polysulfure mixte de métaux lourds est précipité.

Les Exemples précédents sont donnés à titre d'illustration de la présente invention. Des changements pourraient être faits en ce qui concerne les métaux lourds particuliers, les
35

rapports des composants, la structure des piles, les parties constitutives de celles-ci, etc., sans sortir pour autant du cadre de la présente invention.

5

10

15

20

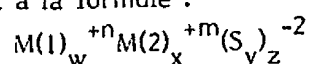
25

30

35

REVENDICATIONS

1. Pile électrochimique comprenant une anode, un électrolyte et une cathode active solide, caractérisée en ce que cette cathode est constituée d'un composé polysulfure comportant un cation constitué d'au moins deux métaux lourds, ce composé polysulfure répondant à la formule :



- dans laquelle M(1) et M(2) désignent des atomes de métaux lourds différents, n et m sont des nombres entiers représentant les états de valence respectivement de M(1) et de M(2), w et x sont des nombres entiers représentant respectivement la stoechiométrie de M(1) et de M(2) dans le polysulfure, S désigne le soufre, $nw + mx = 2z$ et z est supérieur à 4,5, et de mélanges de tels composés polysulfures.

2. Pile électrochimique suivant la revendication 1, caractérisée en ce que les métaux lourds susdits sont choisis dans le groupe comprenant le cuivre, le vanadium, le molybdène, le fer et le cobalt.

3. Pile électrochimique suivant l'une ou l'autre des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que l'anode est constituée d'un métal choisi parmi les métaux alcalins et alcalino-terreux.

4. Pile électrochimique suivant la revendication 3, caractérisée en ce que l'anode est faite de lithium.

5. Pile électrochimique suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que l'un des métaux lourds est le cobalt.

6. Pile électrochimique suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que l'un des métaux lourds est le molybdène.

7. Pile électrochimique suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel l'un des métaux lourds est le vanadium.

8. Pile électrochimique suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que l'un des métaux lourds est le fer.

9. Pile électrochimique suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que l'un des métaux lourds est le cuivre.

5 10. Pile électrochimique suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que M(1) est le fer et M(2) est le cobalt.

10 11. Pile électrochimique suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'électrolyte est un fluide et le polysulfure mixte de métaux lourds est sensiblement insoluble dans cet électrolyte.

12. Pile électrochimique suivant la revendication 11, caractérisée en ce que l'électrolyte fluide est non aqueux.

15 13. Pile électrochimique suivant l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que l'électrolyte est une matière solide.

20 14. Pile électrochimique non aqueuse, caractérisée en ce qu'elle comprend une anode en lithium, un électrolyte non aqueux liquide, et une cathode constituée d'un composé polysulfure comportant un cation constitué d'au moins deux métaux lourds différents, ce composé polysulfure ayant la formule : $M(1)M(2)S_y$, dans laquelle M(1) et M(2) sont des métaux lourds différents choisis dans le groupe comprenant le cuivre, le vanadium, le molybdène, le fer et le cobalt, S est le soufre et y est supérieur ou égal à 4,5, et de mélanges de
25 tels composés polysulfures.

30

35



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BE 8700530
B0 285

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.4)
D,A	GB-A-2 137 406 (DURACELL INTERNATIONAL INC.) ---		
A	FR-A-2 568 061 (COMPAGNIE GENERALE D'ELECTRICITE) ---		
A	FR-A-2 335 452 (EXXON RESEARCH AND ENGINEERING CO.) ---		
A	EP-A-0 025 560 (COMPAGNIE GENERALE D'ELECTRICITE) -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			H 01 M
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
29-01-1988		D'HONDT J.W.	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BE 8700530
B0 285

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 23/02/88
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB-A- 2137406	03-10-84	BE-A- 899192	16-07-84
		FR-A, B 2543743	05-10-84
		DE-A- 3411256	04-10-84
		AU-A- 2519984	04-10-84
		US-A- 4481267	06-11-84
		JP-A- 59186260	23-10-84
		AU-B- 562154	28-05-87
FR-A- 2568061	24-01-86	Aucun	
FR-A- 2335452	15-07-77	BE-A- 849473	16-06-77
		DE-A- 2656472	30-06-77
		JP-A- 52078793	02-07-77
		GB-A- 1564519	10-04-80
		CA-A- 1103424	23-06-81
		US-A- 4299892	10-11-81
		US-A- 4323480	06-04-82
EP-A- 0025560	25-03-81	FR-A, B 2465326	20-03-81
		JP-A- 56042963	21-04-81
		US-A- 4309491	05-01-82
		AU-A- 6217180	19-03-81
		CA-A- 1148608	21-06-83
		AT-T- 4151	15-07-83
		AU-B- 531646	01-09-83