

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 31.05.00.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 07.12.01 Bulletin 01/49.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : *ALCATEL Société anonyme* — FR.

⑦② Inventeur(s) : FOMPERIE LIONEL, AMIGOUET
PASCAL, BERGAYA FAIZA et MANDALIA TUSHAR.

⑦③ Titulaire(s) :

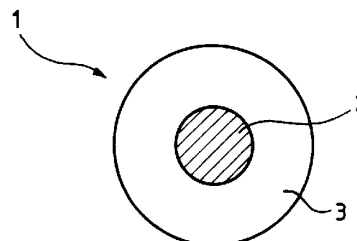
⑦④ Mandataire(s) : CABINET FERRY-LENNE.

⑤④ **NANOCOMPOSITE A BASE D'ARGILE PONTEE ET PONTEE ORGANO ET CABLE COMPRENANT UN TEL
NANOCOMPOSITE.**

⑤⑦ L'invention porte sur des nanocomposites compre-
nant de l'argile et un composé organique, dans lesquels l'ar-
gile est une argile pontée par un composé métallique, de
préférence par de l'oxyde de fer et/ ou de l'oxyde d'alumi-
nium. Le composé organique est de préférence un polymè-
re. Les nanocomposites à base d'argile pontée selon
l'invention présentent de bonnes propriétés mécaniques et
une bonne résistance à la chaleur.

L'invention porte également sur des câbles comprenant
un tel nanocomposite, de préférence dans leur gaine ou
dans leur revêtement extérieur.

Enfin, l'invention porte sur un procédé de fabrication
d'un tel nanocomposite.



NANOCOMPOSITE A BASE D'ARGILE PONTEE ET PONTEE ORGANO ET CABLE COMPRENANT UN TEL NANOCOMPOSITE

La présente invention se rapporte à des nouvelles compositions chimiques
5 comprenant de l'argile pontée et des composés organiques. Ces compositions forment des matériaux, appelés nanocomposites, possédant des propriétés mécaniques et thermiques améliorées.

Ces nanocomposites peuvent être avantageusement utilisés par exemple comme matériaux d'isolation dans les câbles. En effet, on cherche à remplacer le
10 PVC utilisé jusqu'alors pour le gainage et l'isolation de câbles en raison des produits toxiques et corrosifs qui peuvent se dégager lors de sa combustion. Cependant, les produits résistant au feu non halogénés disponibles présentent d'une part un coût élevé et d'autre part une plus faible résistance vis-à-vis de la chaleur et l'huile. On cherche donc à disposer d'un matériau compatible avec l'environnement et qui ne
15 présente pas les inconvénients cités afin de remplacer le PVC dans les parties d'isolation ou la gaine de câbles.

Une autre solution pour rendre les gaines de câble plus résistantes au feu consiste à ajouter une grande quantité d'hydroxydes de métal. Toutefois, on constate une dégradation des propriétés mécaniques et électriques des câbles.

20 Les nanocomposites sont des matériaux composites comprenant des particules de taille inférieure au micron dispersées dans une matrice organique. Notamment, les matériaux inorganiques en feuillets tels que le graphite ou les silicates ont la capacité d'intercaler entre leurs feuillets des composés organiques tels que les polymères. Lorsque les forces de répulsion entre les atomes du composé
25 organique excèdent les forces d'attraction entre les feuillets, il se produit une délamination du matériau en feuillets qui conduit à une structure hybride dans laquelle les feuillets sont dispersés à travers la matrice de composé organique.

La préparation des nanocomposites nécessite cependant en général un traitement préalable du matériau en feuillets. En effet, pour que le composé
30 organique, en général un polymère, puisse pénétrer entre les feuillets, il est préférable que le matériau en feuillets présente un caractère organophile qu'il ne possède pas en général. Dans ce cas, il s'avère nécessaire de traiter la surface du matériau inorganique au préalable pour lui conférer un caractère plus organophile.

On connaît de WO93/04117 des nanocomposites obtenus en traitant le matériau inorganique en feuillets par des agents gonflants/ de compatibilité tels que des amines primaires et secondaires ou des complexes de cations de phosphonium quaternaires avec des restes ayant un certain nombre d'atomes de carbone

5 aliphatiques. Ces composés à chaîne carbonée longue interagissent de manière favorable avec le composé intercalant. Cependant, il s'avère que les argiles traitées par des sels d'ammonium quaternaires présentent une structure peu stable thermiquement. En outre, la décomposition des sels d'ammonium peut entraîner une décoloration, la formation de produits gazeux et dégrader les propriétés mécaniques.

10 Le problème que se propose de résoudre l'invention est alors de proposer un nanocomposite dont le matériau inorganique en feuillets présente une structure plus stable thermiquement.

Selon l'invention, la solution consiste à utiliser en tant que matériau en feuillets une argile pontée avec un composé de métal. En effet, il s'est avéré que de
15 telles argiles pontées présentent une structure particulièrement stable sous contrainte thermique. En effet, l'eau présente entre les couches et liée aux cations initialement présents dans l'espace interfoliaire, est chassée par le pontage qui se produit par un mécanisme d'échange cationique par un oxyhydroxylation métallique et qui empêche la fermeture des feuillets, ce qui entraîne une mésoporosité permanente
20 plus importante. Cela a pour effet de faciliter l'intercalation du composé organique et donc de faciliter la formation des nanocomposites.

Enfin, la présence de différentes espèces métalliques peut encore améliorer la stabilité thermique et la résistance au feu. Ces propriétés thermiques et mécaniques sont alliées à un poids réduit dû à une faible proportion de charge
25 comparé à des compositions utilisées habituellement. Cela rend ces nanocomposites parfaitement adaptées à être utilisés pour la protection et l'isolation thermique d'articles dont on souhaite limiter le poids, tels que des câbles.

Selon la présente invention, on utilise dans le nanocomposite une argile pontée à structure feuilletée qui, après un éventuel traitement préalable spécifique,
30 permettra l'intercalation d'un composé organique entre ses feuillets.

Le nanocomposite selon l'invention est obtenu à partir d'une argile pontée avec un composé de métal et d'un composé organique, de préférence un polymère.

L'argile pontée agit comme une charge et peut être obtenue par traitement d'une argile naturelle ou synthétique.

Certaines des argiles à structure feuilletée utilisées sont aussi appelées smectites. Selon l'invention, l'argile est choisie de préférence parmi les smectites : la
5 montmorillonite, la laponite, la beidellite, la nontronite, la saponite, l'hectorite ; mais aussi parmi d'autres argiles comme la kaolinite, la vermiculite et la sépiolite ou encore parmi un de leurs mélanges provoqué ou naturellement interstratifié.

La matrice organique peut être un polymère, oligomère ou monomère, de préférence un polymère. Ce peut être un polymère transformable à l'état fondu ou à
10 l'état liquide. Par exemple, peuvent être utilisés le polyéthylène, polypropylène, et leurs copolymères, les élastomères halogénés et non halogénés, les élastomères thermoplastiques, les silicones, ou un mélange de ces polymères, le polyéthylène étant préféré. Parmi les copolymères d'éthylène, on peut choisir les copolymères d'éthylène vinyl acétate, les copolymères d'éthylène propylène, les copolymères
15 d'éthylène et d'acrylate d'alkyl, les copolymères d'éthylène et d'acide acrylique, les terpolymères d'éthylène, ou ces mêmes polymères comportant des groupements spécifiques, (acides, époxy, ...).

Parmi les polymères mis en œuvre à l'état liquide, le polymère peut être choisi parmi les résines polyester, époxy, polyamides, polyimides, polyétherimides,
20 polyamides imides, polyuréthannes, ou un mélange desdits polymères.

L'argile de départ est traitée avec une solution d'un sel d'un composé métallique, de préférence une solution d'un sel de fer et/ou d'aluminium. Après séchage et traitement thermique, on obtient l'argile pontée.

L'argile pontée peut être ensuite soumise à un traitement spécifique afin de
25 la rendre plus organophile. Dans ce but, elle est traitée avec une solution de surfactant, par exemple avec un sel d'ammonium quaternaire.

Ensuite, l'argile pontée est mélangée avec le composé organique. Le mélange s'effectue en mélangeur continu ou discontinu en présence de 0.5 à 20 % d'argile traitée et à une température comprise entre 80 et 250°C et plus
30 généralement entre 120 et 220°C pendant une durée comprise entre 2 minutes et 2 heures et plus généralement entre 4 et 30 minutes. Dans le cas d'un polymère, le nanocomposite peut être obtenu par exemple par mélange avec le polymère à l'état

fondus. Ce procédé est aussi désigné comme « melt intercalation ». Cependant, il est également possible de procéder à la polymérisation in situ.

Ce procédé permet d'obtenir des nanocomposites aux propriétés thermiques améliorées par rapport aux nanocomposites obtenus selon le procédé classique.

5 Plus particulièrement, l'invention propose donc un nanocomposite comprenant de l'argile et un composé organique, dans lequel l'argile est une argile pontée par un composé de métal. Le composé de métal est de préférence un oxyde de métal. Il peut comprendre une proportion d'un autre composé de métal tel qu'un hydroxyde de métal par exemple. De préférence, l'argile est pontée par un composé
10 de fer et/ou d'aluminium.

Le nanocomposite comprend de préférence une argile choisie parmi la montmorillonite, la ponce, la beidellite, la nontronite, la saponite, la saunonite, l'hectorite, la stevensite, la kaolinite, l'halloysite, la vermiculite, la sépiolite et ou leurs mélanges provoqués ou naturellement interstratifiés. Particulièrement préférés sont la ponce
15 ou la montmorillonite.

De préférence, le composé organique dans le nanocomposite est un polymère. Selon un mode de réalisation, le polymère peut être choisi de préférence parmi le polyéthylène, le polypropylène, les copolymères d'éthylène, les élastomères non-halogénés, les élastomères thermoplastiques, les silicones, ou leurs mélanges.
20 Selon un autre mode de réalisation, le polymère est choisi parmi les résines polyester, époxy, les polyamides, polyimides, polyétherimides, polyamides imides, polyuréthanes, ou leurs mélanges.

Selon un aspect de l'invention, une application avantageuse de ces nanocomposites est l'isolation de câbles. Par câbles, on entend des faisceaux de fils
25 conducteurs ou de fibres optiques protégés par des gaines isolantes utilisés pour l'alimentation électrique ou dans les réseaux de télécommunication. De préférence, les nanocomposites sont utilisés pour l'isolation de câbles de télécommunication et de câbles d'énergie.

L'invention concerne donc un câble d'énergie dont la gaine comprend un
30 nanocomposite selon l'invention. L'invention concerne également un câble de télécommunication dont la gaine comprend un nanocomposite. De préférence, la gaine est constituée d'un nanocomposite. Selon un autre mode de réalisation, le câble est muni d'un revêtement extérieur comprenant un nanocomposite.

L'invention concerne également un procédé de fabrication d'un tel nanocomposite comprenant les étapes de préparation d'argile pontée par un composé de métal et de mélange avec un composé organique.

Selon un mode de réalisation, la préparation de l'argile pontée comprend
5 les étapes de l'addition d'un mélange d'une solution oligomérique du composé de métal à l'argile en suspension, élimination de l'excès de solution par centrifugation, lavage du résidu, séchage, et traitement thermique.

Selon un mode de réalisation, l'argile pontée est traitée avec un composé de compatibilité avant le mélange avec le composé organique. De préférence, le
10 composé de compatibilité est un sel d'ammonium quaternaire.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description qui suit de modes de réalisation de l'invention, donnés à titre d'exemple uniquement, et en référence aux dessins annexés qui montrent :

figure 1 une représentation schématique en coupe transversale d'un câble
15 d'énergie selon un mode de réalisation de l'invention; et

figure 2 une représentation schématique en coupe transversale d'un câble d'énergie selon un autre mode de réalisation de l'invention;

Selon un mode de réalisation, l'invention concerne un câble d'énergie 1 comprenant une âme 2 en matériau conducteur entourée d'une gaine 3. On entend
20 par câble d'énergie tout conducteur électrique destiné à transporter de l'énergie électrique et comprenant au moins une gaine. Un tel câble comprend une âme en matériau conducteur, en général entourée de différentes couches dont une gaine. Cette gaine assure de préférence une protection au feu.

Selon l'invention, la gaine 3 est au moins partiellement composée d'un
25 matériau nanocomposite à base d'argile pontée et de polymère inséré entre les feuillets de celui-ci. Le fil électrique isolé résultant a une tenue au feu et une résistance à l'eau et aux solvants sensiblement améliorées.

Selon le mode de réalisation représenté sur la figure 2, la gaine 3 comporte, outre la couche de matériau isolant, un revêtement extérieur de protection. La gaine
30 isolante 3 ou le revêtement isolant 4 comprennent un matériau nanocomposite à base d'argile pontée selon l'invention.

Le mode de réalisation de la figure 2 est typique des câbles AC basse tension. L'intégration de ce matériau nanocomposite dans la couche 4 de matériau

isolant et/ou dans la gaine extérieure 5 permet une augmentation sensible des caractéristiques mécaniques, de tenue et de propagation au feu et une amélioration sensible de l'imperméabilité à l'eau et aux solvants.

5 EXEMPLES

Exemple 1

Le polyéthylène LLDPE (Escorene 1004, fourni par Exxon Chemicals) est malaxé durant 15 minutes à 160°C. Puis des plaques sont réalisées sous presse chaude (5 minutes à 160°C sous une pression de 100 bars). A partir de ces plaques
10 des éprouvettes sont découpées permettant ainsi la réalisation des propriétés mécaniques, thermiques et de visualiser le comportement vis à vis de la flamme de ces matériaux.

Exemple 2

15 100 g de polyéthylène Escorene 1004 sont introduits en mélangeur interne à une température de 160°C à une vitesse de cisaillement de 15 tours/min. Après 2 minutes, 10g de laponite non traitée (fournie par Laporte, Ind. Ltd.), une argile trioctaédrale synthétique, est introduite puis malaxée à 30 tours/min pendant 15 minutes. Des plaques sont ensuite réalisées sous presse chaude (5 minutes à 160°C
20 sous une pression de 100 bars). A partir de ces plaques, des éprouvettes sont découpées permettant ainsi la réalisation des propriétés mécaniques, thermiques et de visualiser le comportement vis à vis de la flamme de ces matériaux.

Exemple 3

25 100g de laponite est agitée dans 5 l d'eau, durant 30mn pour avoir une bonne dispersion. Une solution de chlorure de fer et/ou de chlorure d'aluminium est ajoutée en goutte à goutte à une base (du carbonate de sodium et/ou une solution de soude solide respectivement) jusqu'à obtenir un rapport base sur métal allant de 2 à 2.4. Les solutions oligomériques obtenues sont laissées au repos pendant un délai
30 allant de 1 à 7 jours. Ces solutions de Al/Fe vieilles sont ajoutées sous agitation à la suspension d'argile préalablement préparée. L'excès de solution oligomérique est éliminée par centrifugation, puis le résidu est lavé par de l'eau distillée, jusqu'à disparition des chlorures. Le produit obtenu est soit séché à température ambiante ou

à une température peu élevée de 60°C, soit lyophilisé. Puis le produit sec est chauffé pendant 3 heures à 300°C, ce qui donne une argile pontée. Le nanocomposite est alors préparé par introduction de 100g de polyéthylène Escorene 1004 dans le malaxeur et de 10 g de la laponite pontée dans les conditions citées dans l'exemple

5 2.

Exemple 4

100g de laponite est agitée dans 5 l d'eau, durant 30mn pour avoir une bonne dispersion. Une solution 0.01M d'ammonium quaternaire (hexadecyl trimethyl ammonium bromure) est ajoutée lentement sous agitation à la suspension d'argile préalablement préparée, jusqu'à atteindre une quantité maximum égale à la capacité d'échange cationique de l'argile (~1 équivalent/g), et ce à température ambiante. La suspension organique est lavée à l'eau distillée et l'excès de surfactant est éliminé par filtration sous vide, jusqu'à disparition des anions. Le produit obtenu

15 est soit séché à température ambiante, soit lyophilisé, ce qui donne une argile organophile. Le nanocomposite est alors préparé par introduction de 100g de polyéthylène Escorene 1004 dans le malaxeur avec 10 g de laponite organophile dans les conditions citées dans l'exemple 2.

20 Exemple 5

100g de laponite est agitée dans 5 l d'eau, durant 30mn pour avoir une bonne dispersion. La laponite pontée obtenue dans les mêmes conditions citées dans l'exemple 3, est alors traitée par une solution 0.01M d'ammonium quaternaire, selon les conditions de l'exemple 4. Le produit ponté organophile, ainsi obtenu par un

25 double traitement, est soit séché, soit lyophilisé. 10 g de laponite pontée organophile sont utilisés pour la préparation du nanocomposite avec 100g de polyéthylène Escorene 1004, dans les conditions déjà indiquées dans les exemples 2 ou 3.

Exemple 6 à 8

30 Les exemples 3 à 5 sont répétés en utilisant de la montmorillonite au lieu de la laponite.

Les exemples 1, 2 et 4 ainsi que 5, 6 et 8 sont des exemples réalisés à titre de comparaison afin de mettre en évidence l'effet du pontage et du traitement organophile de l'argile.

Les nanocomposites obtenus selon les exemples 2 à 8 sont ensuite soumis à des mesures de propriétés mécaniques. A titre de comparaison, les mêmes mesures ont été faites sur du polyéthylène LLDPE 1004 pur (exemple 1). Les résultats sont portés dans le tableau 1 ci-dessous.

On s'aperçoit que la résistance à la rupture T_s et l'allongement à la rupture E_b sont plus faibles pour l'ensemble des nanocomposites, comparés au polyéthylène pur. En revanche, le module de Young est considérablement plus élevé. On note également que les propriétés du nanocomposite de l'exemple 5 sont améliorées, ce nanocomposite ayant subi une étape supplémentaire de traitement à l'ammonium quaternaire. La comparaison pour la montmorillonite donne un résultat du même ordre. En effet, le nanocomposite de l'exemple 7, traité uniquement au sel d'ammonium quaternaire, présente un module de Young à peine supérieur au polymère pur. En revanche, le nanocomposite présentant les meilleures valeurs du module de Young est celui de l'exemple 6, non traité au sel d'ammonium quaternaire. La montmorillonite qui a subi un double traitement ponté organophile (exemple 8) donne les meilleurs résultats.

Tableau 1

Propriétés mécaniques des nanocomposites

Exemple	T_s [Mpa]	E_b [%]	Module de Young [N/m]
1	23	866	205
2	14	668	232
3	15	689	243
4	14	643	185
5	17	734	303
6	15	687	312
7	15	671	236
8	17	703	296

Ainsi, on met en évidence que les argiles pontées permettent de faire économie d'une étape dans le procédé de préparation des nanocomposites.

Les propriétés thermiques des nanocomposites selon les exemples 3 et 5 à 8 et pour comparaison de l'exemple 1 ont également été évaluées. Les résultats figurent dans le tableau 2 ci-dessous.

La présence d'une faible quantité de charge pontée permet une variation importante de la température de dégradation du polymère. De plus, on peut s'apercevoir que ce déplacement vers les hautes températures s'effectue de la même façon pour le composite traité par pontage rendu organophile ou non. La température de dégradation thermique augmente en particulier pour les argiles pontées et soumises au traitement organophile.

Tableau 2

Propriétés thermiques des nanocomposites

Exemple	T _{5%} (°C)	T _{25%} (°C)	T _{50%} (°C)	T _{75%} (°C)	E [μVs/mg]
1	357	426	438	442	-19442
3	332	426	460	478	-16566
5	339	424	439	464	-15379
6	332	434	457	472	-
7	349	414	454	476	-
8	348	439	472	482	-11828

Les tests de tenue au feu ont permis d'établir que l'introduction de faible quantité de charge permet aussi de limiter l'écoulement des produits exposés au feu et semble aussi modifier la cinétique de dégradation des polymères en favorisant ainsi la formation de charbonnement. Ces résultats semblent liés à la diffusion du polyéthylène dans les mésopores de l'argile et à une bonne dispersion de l'argile.

Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux modes de réalisation décrits et représentés, mais elle est susceptible de nombreuses variantes accessibles à l'homme du métier sans que l'on s'écarte de l'invention. En particulier, la structure des câbles peut être celle de n'importe quel câble connu, de même la disposition du matériaux

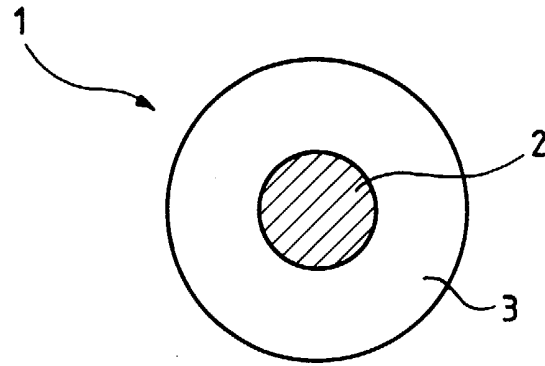
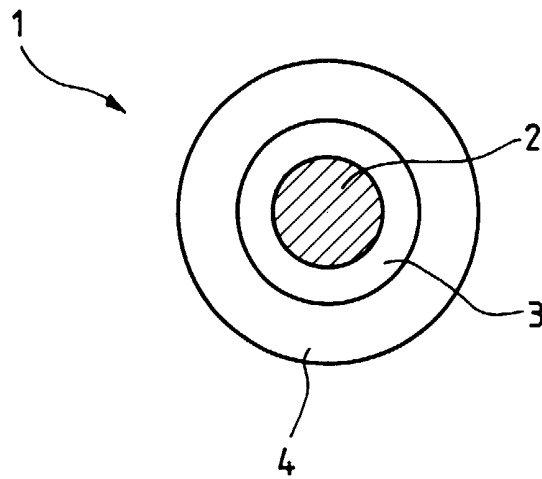
nanocomposite dans le câble peut être envisagé partout où il y aurait un isolant ou une gaine de protection.

REVENDEICATIONS

1. Nanocomposite comprenant de l'argile et un composé organique, caractérisé en
5 ce que l'argile est une argile pontée par un composé de métal.
2. Nanocomposite selon la revendication 1, dans lequel le métal est le fer et/ou l'aluminium.
3. Nanocomposite selon la revendication 1 ou 2, dans lequel l'argile du
nanocomposite est choisie parmi la montmorillonite, laponite, beidellite,
10 nontronite, saponite, la sauconite, l'hectorite, la stevensite, la kaolinite, l'halloysite, la vermiculite, la sépiolite et ou leurs mélanges provoqués ou naturellement interstratifiés.
4. Nanocomposite selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel l'argile du nanocomposite est la laponite ou la montmorillonite.
- 15 5. Nanocomposite selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel le composé organique est un polymère.
6. Nanocomposite selon la revendication 5, dans lequel le polymère est choisi parmi le polyéthylène, le polypropylène, les copolymères d'éthylène, les élastomères non-halogénés, les élastomères thermoplastiques, les silicones, ou leurs
20 mélanges.
7. Nanocomposite selon la revendication 5, dans lequel le polymère est choisi parmi les résines polyester, époxy, les polyamides, polyimides, polyétherimides, polyamides imides, polyuréthannes, ou leurs mélanges.
8. Câble d'énergie comprenant un nanocomposite selon l'une des revendications 1
25 à 7 dans sa gaine.

- 9.** Câble de télécommunication comprenant un nanocomposite selon l'une des revendications 1 à 7 dans sa gaine.
- 10.** Câble selon la revendication 8 ou 9 dont la gaine est constituée d'un nanocomposite.
- 5 **11.** Câble selon la revendication 8 ou 9, muni d'un revêtement extérieur qui comprend un nanocomposite.
- 12.** Procédé de fabrication d'un nanocomposite selon l'une des revendications 1 à 7, comprenant les étapes de
préparation d'une argile pontée ; et
10 - mélange avec un composé organique.
- 13.-** Procédé selon la revendication 12, dans lequel la préparation de l'argile pontée comprend les étapes de :
- addition d'une solution oligomérique du composé de métal à l'argile en suspension ;
15 - élimination de l'excès de solution par centrifugation ;
- lavage du résidu ;
- séchage ; et
- traitement thermique.
- 14.** Procédé selon la revendication 12 ou 13, comprenant en outre une étape de
20 traitement de l'argile pontée avec un composé de compatibilité avant le mélange avec le composé organique.
- 15.** Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que le composé de compatibilité est un sel d'ammonium quaternaire.

1/1

FIG_1FIG_2



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2809737

N° d'enregistrement
national

FA 590046
FR 0007017

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	EP 0 558 881 A (TAYCA CORP) 8 septembre 1993 (1993-09-08) * revendications 1-4 * ---	1-15	C08K3/34 C08K9/02 C08L23/06 H01B7/295
A	WO 92 16322 A (DU PONT) 1 octobre 1992 (1992-10-01) * revendications 1-4 * ---	1-15	
A	US 4 207 377 A (KINDRICK ROBERT H) 10 juin 1980 (1980-06-10) * colonne 4, ligne 8 - ligne 10 * * revendications 1,2 * -----	1-15	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			C08K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
21 février 2001		Siemens, T	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
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 bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			