



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : H01B 1/12, C25D 5/56, C08J 9/40	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/48108 (43) Date de publication internationale: 23 septembre 1999 (23.09.99)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/IB99/00452 (22) Date de dépôt international: 17 mars 1999 (17.03.99) (30) Données relatives à la priorité: 98/03375 19 mars 1998 (19.03.98) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): S.C.P.S. SOCIÉTÉ DE CONSEIL ET DE PROSPECTIVE SCIENTIFIQUE S.A. [FR/FR]; 85-93, boulevard Alsace-Lorraine, F-93110 Rosny-sous-Bois (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): BUGNET, Bernard [FR/FR]; 13, avenue Charles-Vanel, F-94420 Le Plessis-Treize (FR). DONIAT, Denis [FR/FR]; 44, avenue Foch, F-75116 Paris (FR). (74) Mandataire: CABINET MICHEL MOINAS; 13, chemin du Levant, F-01210 Ferney-Voltaire (FR).		(81) Etats désignés: JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> <i>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.</i>
(54) Title: THICK COMPLEX POROUS STRUCTURES MADE ELECTRICALLY CONDUCTIVE, AND CORRESPONDING METHOD FOR CONDUCTIVE ACTIVATION (54) Titre: STRUCTURES POREUSES COMPLEXES ÉPAISSES RENDUES ÉLECTRIQUEMENT CONDUCTRICES, ET PROCÉDÉ D'ACTIVATION CONDUCTRICE CORRESPONDANT (57) Abstract The invention concerns complex porous structures varying in thickness and the method used for making them electrically conductive by conductive polymer deposit. The conductive activation is obtained by depositing a conductive polymer, set on the whole developed surface of the structure through its entire thickness, by pre-treatment steps for oxidising the structure, depositing a monomer, polymerising oxidation-doping of the monomer. The structures are of the type crosslinked foam, felt or woven fabric and are mass-treated by flowing treatment solutions within blocks, still unwound rolls. Said structures, which can be metal-coated or not, are particularly designed to be used as electrodes for the electrolysis of effluent liquids, detecting and trapping organic or biological molecules, supporting electrodes for electrochemical generators, catalyst supports, filtering media, sound insulating materials, electromagnetic, nuclear, antistatic protecting structures, heat exchangers and others. (57) Abrégé L'invention concerne des structures poreuses complexes d'épaisseurs variées et le procédé utilisé pour les rendre électriquement conductrices par dépôt de polymère conducteur. L'activation conductrice est obtenue par dépôt d'un polymère conducteur, mis en place sur l'ensemble de la surface développée de la structure à travers l'ensemble de son épaisseur, par étapes de pré-traitement oxydant de la structure, dépôt d'un monomère, et oxydation-dopage de polymérisation du monomère. Les structures sont de types mousse réticulée, feutre ou tissé et sont traitées en masse par traversée des solutions de traitement au sein de blocs, ou rouleaux non dévidés. Les structures selon l'invention, qui peuvent être métallisées ou non, sont particulièrement destinées aux utilisations à titre d'électrodes pour électrolyse d'effluents liquides, de détecteur et piège de molécules organiques ou biologiques, de supports d'électrodes pour générateurs électrochimiques, de supports de catalyse, de media filtrants, d'isolants phoniques, de structures de protection électromagnétique, nucléaire, et antistatiques, d'échangeurs thermiques, ou autres.		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

**STRUCTURES POREUSES COMPLEXES EPAISSES RENDUES
ELECTRIQUEMENT CONDUCTRICES,
ET PROCEDE D'ACTIVATION CONDUCTRICE CORRESPONDANT**

5 L'invention concerne, dans sa forme générale, le domaine de la fabrication de structures poreuses complexes électriquement conductrices, éventuellement métallisées ou métalliques.

L'invention est plus particulièrement relative au domaine de la fabrication de structures complexes à haute porosité, éventuellement métallisées ou métalliques
10 pour application à titre d'électrodes pour électrolyse d'effluents liquides, de détecteur et piège de molécules organiques ou biologiques, de supports d'électrodes pour générateurs électrochimiques, de supports de catalyse, de media filtrants, d'isolants phoniques, de structures de protection électromagnétique et nucléaire, et antistatiques, d'échangeurs thermiques, ou autres.

15 Les structures métalliques ou métallisées selon l'invention sont de types mousse, feutre ou tissé à haut niveau de porosité ouverte, offrant l'aspect d'un réseau dense de fibres ou mailles à ossature tridimensionnelle, définissant une pluralité d'espaces ouverts en communication les uns avec les autres et avec l'extérieur des structures.

20 Les mousses sont des structures alvéolaires réticulées de grande porosité (supérieure à 80%, et pouvant atteindre environ 98%) et à porosité ouverte par désoperculation, dans lesquelles les mailles du réseau communiquent entre elles en totalité, ou pour le moins dans des proportions importantes.

25 Les feutres sont des enchevêtrement aléatoires de fibres non tissées (cependant pour l'essentiel d'entre elles positionnées sensiblement dans le plan de la " nappe " constituée), définissant entre elles des espaces inter-fibres de formes et dimensions variables, communiquant entre eux. Leurs fibres peuvent être ou non collées par un agent liant.

30 Les tissés sont des structures constituées par assemblage de fils ou fibres textiles entrelacés, soit tissés soit maillés. Ils peuvent se présenter sous la forme de structures épaisses et complexes, notamment lorsqu'ils sont constitués de deux faces tissées externes reliées par tricotage de fils qui les maintiennent espacées et

interconnectées à la fois, comme permettent par exemple de le réaliser les métiers à tisser de type Raschel.

Ces diverses structures poreuses complexes, que l'on peut destiner selon l'invention à être métallisées dans toute leur épaisseur, sur l'ensemble de leur surface développée, sans colmatage de leur porosité, peuvent être approvisionnées en divers matériaux de base.

Pour les mousses, il s'agit de matières organiques, minérales ou synthétiques, et en particulier de polymères tels que du polyamide, du polyuréthane (polyester ou polyéther), ou du polypropylène.

Pour les feutres et tissés, il s'agit également de matières organiques, minérales ou synthétiques, telles que les polymères précédemment cités, des fibres de verre, de roche ou de carbone, ou des fibres naturelles telles que coton, laine ou similaire.

Diverses procédures conduisant à la métallisation de telles structures ont déjà été proposées, parmi lesquelles :

- dépôt chimique de métal, suivi d'un ou plusieurs dépôts électrochimiques,
- dépôt de particules de carbone ou graphite, notamment sous forme de laque ou peinture conductrice, suivi d'un ou plusieurs dépôts électrochimiques,
- dépôt métallique sous vide, notamment par pulvérisation cathodique, diffusion gazeuse ou dépôt ionique, suivi d'un ou plusieurs dépôts électrochimiques,
- dépôt par décomposition thermique d'un composé métallique en phase vapeur,
- dépôt chimique de polymère conducteur, suivi d'un ou plusieurs dépôts électrochimiques de métal.

Dans tous les cas où l'on entend procéder à un ou plusieurs dépôts électrochimiques, il convient préalablement de sensibiliser, c'est à dire rendre électriquement conductrice, la surface que l'on veut métalliser par voie galvanique. C'est la fonction de l'étape de " l'activation conductrice " qui apparaît dans la plupart des procédés cités (dépôt chimique de métal ou de polymères, dépôt de particules de carbone, dépôt sous vide).

Selon les procédures également décrites ci-dessus en vue de la réalisation d'un ou plusieurs dépôts électrolytiques, les procédés d'activation - et cela constitue une de leurs limitations majeures - ne permettent de rendre conductrices les structures poreuses complexes que l'on souhaite ensuite métalliser, que sous la forme de feuilles
5 (ou bandes) d'épaisseurs réduites, qui doivent être transportées et défilé à travers une ou plusieurs cuves de traitement (bains chimiques, bains de laque de carbone, enceintes de dépôt sous vide).

Les dépôts chimiques de métal et de polymères conducteurs, et le dépôt de particules de carbone ou graphite, sont ainsi opérés au défilé lorsque l'on veut
10 travailler à échelle industrielle, par déroulement de rouleaux de bandes de mousse, feutre ou tissé, et défilement de celles-ci dans une succession de bains de traitement, puis ré-enroulement en sortie de ligne d'activation.

De manière comparable, l'activation par dépôt métallique sous vide selon la technique de pulvérisation cathodique, se pratique au déroulé, par défilement devant
15 des magnétrons, de manière semi-continue, entre un rouleau d'entrée et un rouleau de sortie.

Ce sont donc toujours des produits en couche fine (feuilles ou bandes) qui sont activés. Ces couches fines sont limitées à des épaisseurs de l'ordre du millimètre ou de quelques millimètres, selon la porosité du produit traité, la dimension de ses
20 pores ou interstices, et le pouvoir de pénétration du procédé d'activation.

Des mousses de qualité dite " 100 ppI " (100 pores par inch linéaire), c'est à dire présentant environ 40 pores par centimètre linéaire en surface, ne peuvent être activées industriellement de manière satisfaisante qu'en épaisseurs inférieures à environ 5 millimètres par les dépôts chimiques et sous vide, en épaisseurs inférieures
25 à environ 3 millimètres par dépôt de poudre de carbone ou graphite.

La présente invention s'attache tout spécialement à la mise en oeuvre d'un procédé nouveau d'activation conductrice, évolution innovante du procédé de dépôt chimique continu de polymère conducteur décrit dans la demande de brevet française n° 95.09547 du 4 août 1995, permettant de réaliser l'activation conductrice de haute
30 performance de structures poreuses complexes traitées non plus limitativement en fines bandes, mais en épaisseurs pouvant atteindre plusieurs centimètres ou dizaines de centimètres.

Ce procédé apporte de manière évidente, comme on s'attachera à le démontrer, divers avantages par rapport aux techniques antérieures, et permet d'effectuer le traitement de " blocs " de produits.

5 Selon l'invention décrite dans la demande de brevet française n° 95.09547 du 4 août 1995, l'activation conductrice est opérée par dépôt chimique d'un polymère conducteur.

10 La couche de polymère conducteur est obtenue par polymérisation d'un monomère déposé (greffé) sur les fibres ou mailles du substrat à traiter. Cette polymérisation est effectuée par oxydation-dopage du monomère. Celui-ci peut notamment être du pyrrole, du furane, de l'aniline, du thiophène ou certains de leurs dérivés, et notamment les monomères fonctionnalisés.

Selon cette invention, les structures poreuses complexes en couche fine, préalablement à leur métallisation électrochimique, subissent un traitement d'activation conductrice organisé comme suit :

- 15 1. pré-traitement oxydant de la structure de base,
2. rinçage, éventuellement complété par un égouttage-séchage
3. dépôt, à la surface des fibres ou mailles de la structure, d'un monomère dont une forme polymérisée est conductrice de l'électricité,
4. égouttage, rinçage et séchage éventuels de la structure,
20 5. oxydation-dopage de polymérisation du monomère précédemment déposé,
6. rinçage, et éventuel égouttage,
7. séchage éventuel de la structure.

On se reportera avantageusement au document 95.09547 pour toutes explications et justifications du rôle de chacune des étapes ci-dessus.

25 Pour un fonctionnement en continu, de type industriel, le traitement des structures est effectué au défilé, la bande de mousse, feutre ou tissé d'un rouleau d'entrée se déroulant dans une succession de cuves contenant les solutions de traitements des étapes 1, 3 et 5, entre et à la suite desquelles sont effectuées les opérations annexes 2, 4, 6 et 7. La bande, entraînée mécaniquement à travers cette
30 chaîne de traitements, est ré-enroulée en sortie, et alors prête à subir le ou les dépôts

électrolytiques de métallisation. C'est le produit à traiter qui est véhiculé d'un bain à l'autre.

La présente invention concerne une mise en oeuvre originale, et une amélioration significative du procédé d'activation conductrice par dépôt de polymère conducteur, décrit dans le document 95.09547.

La présente invention a été élaborée afin d'apporter une réponse satisfaisante et nouvelle aux problèmes pratiques de traitement posés par les activations conductrices au défilé de structures poreuses complexes, au besoin croissant de réalisation - pour des applications diverses - de ces produits en épaisseurs accrues, et enfin avec le souci d'une réduction renforcée des coûts de traitement industriel.

Selon la présente invention, l'activation conductrice est réalisée par dépôt chimique de polymère conducteur.

Ce procédé est choisi pour les principales raisons suivantes :

- haut potentiel de pénétration du traitement (par voie liquide) au sein de structures poreuses complexes en couches épaisses, sous réserve de mise en oeuvre de conditions opératoires adéquates;
- excellent potentiel de haut niveau de conductivité (et de continuité de la couche conductrice) du produit après traitement d'activation, sous réserve de mise en oeuvre de conditions opératoires adéquates;
- grand potentiel d'économie, de sécurité et de reproductibilité du procédé, sous réserve de mise en oeuvre de conditions opératoires adéquates;
- fort potentiel de stabilité du traitement d'activation, en stockage et lors de l'électrolyse ultérieure, sous réserve de mise en oeuvre de conditions opératoires adéquates.

La mise en oeuvre du procédé au défilé décrit dans le document 95.09547, permet d'obtenir des feuilles de structures poreuses complexes telles que mousses, feutres et tissés tridimensionnels présentant, après activation, des valeurs de résistances de quelques centaines, voire quelques dizaines d'Ohms-carré. Les produits ainsi activés en couches fines peuvent, par exemple, recevoir un dépôt électrolytique de nickel en bain de Watts ou en bain de type sulfamate sous des

tensions inférieures et / ou avec des vitesses de dépôts supérieures, à celles qu'il est possible de réaliser, toutes choses égales par ailleurs, sur des produits activés par dépôt de carbone ou graphite, ou par dépôt de nickel sous vide (réalisé selon le brevet français 84.01110 du 25 janvier 1984). Ceci résulte de leur haut niveau de conductivité, ainsi que de la continuité et de la stabilité du dépôt conducteur.

Cependant, comme tous les procédés d'activation conductrice pratiqués au défilé, le traitement aux polymères conducteurs peut rencontrer, pour un développement industriel à grande échelle, des problèmes d'ordre mécanique. Il s'agit de difficultés liées à l'entraînement et au défilement de structures souples, déformables, en bandes fines et larges, appelées à subir des tensions de traction susceptibles de les déformer, voire de conduire à leur rupture. Cela est particulièrement critique pour les structures de type mousse, qui sont le plus souvent en polyuréthane, et présentent des caractéristiques mécaniques de grande fragilité.

Toutes les mises en oeuvre industrielles d'activation conductrice de mousses ou structures fibreuses ont à ce jour été opérées, pour des questions économiques, en continu ou semi-continu.

Cela concerne aussi bien les procédés chimiques de dépôt métallique ou de polymères, que le dépôt de poudres de carbone ou graphite sous forme de laque ou " peinture " (tous pratiqués en continus), et qu'enfin le dépôt physique sous vide opéré par pulvérisation cathodique (en semi-continu).

Les installations d'activation en continu, quel que soit le procédé choisi, se présentent sous la forme d'une succession appropriée de cuves de traitements et de dispositifs de rinçages et séchages, au travers desquels la bande de structure à traiter doit défiler, en étant entraînée par des rouleaux transporteurs moteurs et / ou non moteurs, immergés dans les solutions et / ou émergés.

Au cours du circuit plus ou moins complexe qu'elle doit ainsi suivre, la bande subit des tractions et tensions variables selon les emplacements successifs par lesquels elle transite. L'homme de l'art comprendra par exemple aisément que ces tensions ne soient pas les mêmes dans les zones où la structure est sèche et dans celles où elle est imprégnée de l'une ou l'autre des solutions de traitement, lorsqu'elle est entraînée au sein d'un bain ou lorsqu'elle défile à l'air, lorsqu'elle est verticale ou

horizontale, lorsqu'elle est à température ambiante ou à des températures plus élevées.

De multiples précautions doivent être prises afin de tenter, dans la mesure du possible, d'homogénéiser ces tensions, mais des déformations ou ruptures de la
5 bande sont fréquemment observées. On remarque notamment des étirements conduisant à des rétrécissements de la largeur de la bande traitée, et de la même manière à des déformations, pour les mousses, des pores qui d'une forme pratiquement sphérique évoluent vers des formes oblongues. L'épaisseur de la bande se trouve donc elle aussi affectée par le traitement, en perdant de son homogénéité.

10 Ces déformations dans la largeur et l'épaisseur de la bande de produit peuvent contraindre à des opérations correctives complémentaires de découpe et de calandrage qui correspondent alors à des coûts et / ou pertes de produits.

Un autre problème d'ordre mécanique, lié au fonctionnement au défilé, tient au guidage de la bande. Celle-ci a naturellement tendance à dévier par rapport à
15 l'axe du défilement. On peut observer des phénomènes de vrillage de la bande, les déformations et les déplacements anormaux pouvant conduire à l'apparition de plis et froissages divers, et ici encore à des ruptures, ou à une activation non homogène de la bande.

Des aides au guidage de la bande sont notamment recherchées à travers
20 des configurations non exactement cylindriques des rouleaux d'entraînement et une certaine mobilité des axes de ceux-ci. Ces ajustements constituent bien évidemment un facteur de complexité des installations fonctionnant au défilé, et corrélativement d'accroissement de coût. Ils apportent également un élément d'affaiblissement de l'homogénéité, de la reproductibilité, et de la fiabilité du traitement. Ils imposent un
25 niveau de surveillance coûteux, qu'il soit humain ou automatisé.

Les problèmes évoqués ci-dessus s'amplifient évidemment tant avec l'augmentation de largeur des bandes traitées qu'avec celle de la vitesse de défilement, tous paramètres qu'une industrialisation rationnelle tend pourtant à accroître. Un passage du stade pilote au stade industriel, amène ainsi à passer de
30 largeurs de 20 à 30 centimètres à des largeurs de un à deux mètres, de vitesses de défilement de quelques mètres / heure à quelques dizaines de mètres / heure.

La présente invention s'est attachée principalement à rendre économiquement viable à l'échelle industrielle, une mise en oeuvre du procédé d'activation conductrice par dépôt de polymères conducteurs, qui ne soit pas du type " au défilé " et permette d'échapper aux difficultés pratiques décrites ci-dessus.

5 Elle a également eu pour objectif de rendre possible et économiquement viable à l'échelle industrielle, une mise en oeuvre du procédé d'activation conductrice par dépôt de polymères conducteurs, qui permette d'effectuer le traitement des structures poreuses complexes non plus en fine couche, mais aussi, pour la première fois, en grandes épaisseurs, ce qui présente un caractère particulièrement intéressant
10 pour les structures de type mousse.

Elle permet le traitement de rouleaux de mousse, feutre, ou tissé, sans qu'il soit besoin de les dérouler. Plus encore, elle autorise le traitement de blocs de mousse.

Selon l'invention, ce sont les solutions de traitement qui sont apportées au
15 travers de la structure, et non plus celle-ci qui doit défilier successivement à travers chaque bain ou dispositif annexe (tel par exemple que douche de rinçage ou soufflerie de séchage).

Le traitement d'activation conductrice s'opère ainsi, selon la présente invention, par imprégnation complète du rouleau ou bloc de structure poreuse à traiter,
20 par les différentes solutions, injectées au sein de la masse de structure poreuse, et mises en oeuvre pour réaliser :

- le pré-traitement oxydant,
- le dépôt, ou greffage, de monomère,
- l'oxydation-dopage de polymérisation du monomère.

25 Les étapes intermédiaires d'égouttages, rinçages, séchages sont également réalisées à travers l'ensemble du rouleau (sans déroulage) ou du bloc.

Le traitement de volumes importants des structures complexes à haute porosité, sans défilement sous la forme de bandes, feuilles ou rubans fins, a imposé, dans le cadre de la présente invention, diverses adaptations du procédé décrit dans le
30 document 95.09547.

Ainsi, la première étape de pré-traitement oxydant de la structure de base, qui était avantageusement réalisée, pour une mousse de polyuréthane sur laquelle déposer du pyrrole, au moyen d'une solution aqueuse de KMnO_4 de concentration 20g/litre, à des températures de l'ordre de 70°C pour l'obtention de temps de passage courts (environ 4 minutes), est réaménagée selon l'invention, afin de favoriser un traitement homogène adapté à un passage de la solution à travers tout le volume du produit. Cet objectif est préférentiellement atteint par un temps d'immersion du produit dans la solution qui puisse être de l'ordre de 7 à 15 minutes (temps de remplissage et d'égouttage de la structure inclus), et une température du bain abaissée aux environs de 20 à 35°C, pour que l'attaque recherchée de la surface des fibres ou brins de la structure soit comparable, sans dégradation de ladite structure.

Pour le dépôt de monomère (greffage), et dans le cas du pyrrole, il est possible de retenir la formulation et les conditions de température et durée de traitement décrites dans le document 95.09547. Mais il a été montré, dans la cadre de la présente invention, qu'une formulation différente pouvait être adoptée, pour des raisons d'économie de procédé.

Le document 95.09547 proposait d'éviter, pour un souci de sécurité, l'utilisation du solvant traditionnel du pyrrole, le benzène, et d'utiliser une solution du type :

80 cc / litre de pyrrole

120 cc / litre d'isopropanol

800 cc / litre d'eau

20

Selon la présente invention, il est avantageux, afin de faire l'économie de l'isopropanol, de réaliser une solution alcaline de dépôt de type pyrrole - eau - potasse, présentant un pH supérieur à 10, et notamment de l'ordre de 13,5, et utilisée préférentiellement à une température située entre 12 et 25°C.

Une telle solution, qui permet la dissolution du pyrrole, est agressive pour la plupart des structures à traiter, et tout particulièrement pour les mousses de polyuréthane. Son utilisation dans le cadre d'un processus d'activation au défilé pratiqué sur des bandes de mousse, fragilise la structure, qui perd provisoirement sa " tenue " mécanique et est alors particulièrement sujette à déformations et ruptures.

Elle peut, par contre, être mise en oeuvre lorsque les structures traitées demeurent en blocs ou rouleaux non déroulés.

Selon l'invention, l'étape de dépôt de pyrrole, dans une telle solution, peut être effectuée en des temps compris avantageusement entre 5 et 15 minutes.

- 5 Appliquée à des mousses de polyuréthane, on peut noter qu'au delà de 5 minutes d'immersion, la durée de réaction importe peu sur le résultat final de l'activation.

L'étape d'oxydation-dopage de polymérisation du monomère peut être conduite dans les conditions décrites par le document 95.09547, à titre d'exemple, pour la polymérisation du pyrrole.

- 10 Pour ce qui est des étapes intermédiaires d'égouttages, rinçages et séchages, on a montré dans le cadre de la présente invention, qu'elles pouvaient être menées directement à travers les rouleaux (sans déroulement) ou les blocs de structures poreuses. Elles sont conduites afin de limiter les pertes et entraînements de solutions de traitement.

- 15 A titre d'exemple non limitatif de l'invention, on décrira ci-après la réalisation complète, selon un mode préférentiel de mise en oeuvre de l'invention, d'un traitement d'activation conductrice par dépôt de polymère conducteur, puis de métallisation électrochimique d'une structure poreuse complexe.

- 20 La structure que l'on souhaite activer est une mousse de polyuréthane de qualité dite " ppI 100 ", désoperculée, dont la densité est de l'ordre de 30 kg/m³.

- 25 L'étape de pré-traitement oxydant est réalisée par immersion d'un bloc de mousse, de dimensions 100 x 50 x 50 centimètres, durant 15 minutes dans une solution aqueuse de permanganate de potassium (KMnO₄), de concentration 20 g/litre, de pH sensiblement égal à 8. La température de la solution est située entre 25 et 35°C.

- 30 L'utilisation de cette solution de pré-traitement offre l'avantage de conduire à la formation, à la surface des mailles de la mousse, d'une couche de bioxyde de manganèse (MnO₂). Lorsque sera ultérieurement réalisée le greffage du monomère, le MnO₂ passera, au moins partiellement, à son contact, à un état inférieur d'oxydation, provoquant par là même l'oxydation, et donc la polymérisation, du monomère par sa face inférieure.

Une étape de rinçage est ensuite réalisée, après un premier égouttage, par immersion du bloc de mousse dans un bain mort d'eau de ville, puis par douchage du bloc, également à l'eau de ville.

La mousse est à nouveau égouttée quelques instants, et préférentiellement
5 séchée sous air chaud.

L'étape de greffage de monomère est effectuée par immersion du bloc de mousse dans une solution de pyrrole (C_4H_5N) dans un mélange potasse-eau.

La composition utilisée dans l'exemple est la suivante :

10 50 cc / litre de pyrrole
28 g / litre de potasse
950 cc / litre d'eau

Cette solution alcaline, de concentration 0,5N en potasse, présente un pH d'environ 13,5.

La température retenue pour la solution est préférentiellement située, pour
15 la réalisation selon l'exemple, entre 15 et 20°C.

La durée d'immersion de la mousse est de 5 à 10 minutes.

La quantité de pyrrole déposée au terme de cette étape est de quelques kilogrammes par mètre-cube et, dans le présent exemple, de 3 kg/m³.

Il est ensuite procédé à un égouttage de la mousse, très important à ce
20 stade afin de limiter les pertes en solution et plus particulièrement en pyrrole, durant un temps de une à deux minutes environ. Cet égouttage peut être avantageusement favorisé par une agitation du bloc de mousse et / ou par le soufflage d'air à travers celui-ci.

L'étape de polymérisation du pyrrole en polypyrrole est effectuée par
25 immersion du bloc de mousse dans une solution aqueuse oxydante-dopante de composition suivante :

- 50 g / litre de chlorure ferrique
- 50 cc / litre d'acide fluoroborique à 34%

La température de la solution est avantageusement d'environ 20°C, et la durée du traitement de polymérisation de 15 à 20 minutes.

Il est procédé ensuite à un rinçage du bloc de mousse par immersion en bain mort d'eau de ville, puis à un second rinçage en bain mort d'eau permutée, avant
5 un séchage qui peut être pratiqué par soufflage d'air chaud.

Après activation conductrice, la mesure de résistance de la mousse donne des valeurs comprises entre 10 et 50 Ω -carré, aussi bien en surface du bloc que sur toute section pratiquée en son sein.

Il est alors possible de procéder à la découpe du bloc de mousse pour
10 l'obtention des formes désirées, qui peuvent être de tous types; et notamment feuilles, bandes ou rubans par pelage du bloc, formes prismatiques ou cylindriques diverses, manchons, ..., adaptés à l'utilisation visée.

On notera que la possibilité offerte par l'invention de ne procéder à la mise en forme des structures traitées de type mousse qu'après leur activation conductrice et
15 non avant comme cela a toujours été le cas jusque là, offre divers avantages d'importance.

Lors des diverses étapes de l'activation, la structure traitée subit des contraintes que l'on a déjà évoquées, et notamment lors du dépôt de monomère, une perte significative de sa tenue mécanique.

20 Lorsque l'on opère l'activation, selon l'invention, sur des rouleaux non déroulés, donc compacts, ou plus encore sur des blocs de structures poreuses, l'effet de cette perte de tenue est largement atténué par l'immobilité du produit qui demeure sous une forme dense et massive au lieu de devoir circuler en ruban de fine épaisseur.

Les structures traitées en rouleaux compacts ou en blocs peuvent
25 cependant subir des déformations limitées de leur volume. Ces déformations sont généralement les plus marquées avec les mousses de polyuréthane. Le traitement sous forme de blocs apporte de ce point de vue une réponse particulièrement intéressante au problème des déformations.

En effet, non seulement la tenue de la mousse reste supérieure en bloc à
30 ce qu'elle peut être en feuille ou tranche fine, ce qui est aisément compréhensible pour

une structure alvéolaire, mais les déformations que l'on peut continuer à observer perdent de leur importance au niveau du produit fini.

Si la mousse est découpée en bandes fines (à titre d'exemple de 1 à 3 mm environ pour l'application aux supports d'électrodes pour accumulateurs), et ce avant
5 activation, les déformations et irrégularités induites de largeur et d'épaisseur se retrouvent de manière mesurable sur le produit activé puis sur le produit fini, c'est à dire après métallisation.

Lorsque l'activation conductrice est réalisée sur un bloc de mousse, et que celui-ci n'est découpé en rouleau de bande de 1 à 3 mm d'épaisseur qu'après que la
10 structure ait été rendue conductrice, cette découpe postérieure à l'activation permettra aisément d'obtenir une bande d'épaisseur et de largeur parfaitement régulières. Ces effets de déformation peuvent ainsi être " effacés ".

Par ailleurs, et ceci que les structures soient traitées en rouleaux ou en blocs, l'invention permet de réaliser une amélioration significative et particulièrement
15 recherchée pour diverses applications, d'homogénéité du produit fini, lorsque l'on veut faire suivre l'activation d'une métallisation électrolytique.

L'activation selon l'invention permet d'éviter ou de limiter les problèmes bien connus des galvanoplastes et liés au phénomène de " bourgeonnement " ou " effet de pointe " du dépôt métallique en surface de la structure à revêtir.

Il est en effet connu de l'homme de l'art que lors de l'électrolyse d'une
20 surface non lisse et plane placée en cathode d'une cuve de galvanoplastie, le dépôt métallique s'effectue préférentiellement sur les zones de la surface traitée qui sont les plus proches de la ou des anodes. Dans le cas de structures très complexes, comme les mousses, cette caractéristique électrochimique conduit à un " bourgeonnement "
25 du dépôt métallique sur les pointes des mailles qui saillent en surface. Ces pointes saillantes agissent comme ce que les spécialistes appellent des " mangeurs de courant ". Elles concentrent les dépôts au détriment des zones de la structure qui se trouvent être les plus éloignées des anodes, c'est à dire dans le cas où la structure est située entre deux anodes, au détriment des parties centrales de la structure. Il y a ainsi
30 toujours un différentiel d'épaisseurs des dépôts métalliques réalisés entre les parties externes et les zones internes d'une structure complexe tridimensionnelle métallisée par galvanoplastie. Il importe par contre dans la majeure partie des cas d'applications,

que l'électrolyse soit effectuée dans des conditions qui minimisent ce phénomène, afin que le ratio d'épaisseurs de dépôt entre le coeur et les faces soit le plus proche possible de 1. Ce ratio, en matière de mousses métalliques ou métallisées est couramment appelé par les fabricants et utilisateurs le "D.T.R." (Differential
5 Thickness Ratio).

Pour l'obtention de valeurs basses de ce ratio, il est donc intéressant et judicieux que la structure puisse présenter, avant électrolyse, une moindre conductivité sur les pointes de mailles qui saillent en surface qu'en tout autre point. Ceci permet de limiter le phénomène et la formation des " mangeurs de courant ".

10 La présente invention, par le traitement opéré directement à travers des rouleaux de mousse, feutre ou tissé, ou à travers des blocs de mousse, apporte une réponse appropriée et économique à la résolution de ce problème.

Lorsque l'activation est pratiquée sur un rouleau, constitué par l'enroulement sur elle-même d'une bande (mousse, feutre ou tissé), les parties des fils,
15 fibres ou mailles qui saillent en surfaces de la bande, sont plaquées contre les parties correspondantes des fils, fibres ou mailles qui saillent en surfaces des tronçons de bandes adjacentes. Ce sont ces points qui, activés, pourraient constituer l'essentiels des mangeurs de courant, en phase d'électrolyse. Or, le fait que ces points soient
20 plaqués entre eux, les protègent au moins en partie du dépôt de monomère et de l'oxydation-dopage de celui-ci en polymère conducteur. Cette situation avantageuse apparaît à l'évidence lorsque, après activation, l'on déroule la bande constituant le rouleau traité. On observe alors une légère adhérence entre les spires de la bande, adhérence qui se rompt sans dégradation de la bande, mais qui témoigne que le dépôt
25 conducteur reliait entre elles les zones de contact des brins ou mailles plaquées contre celles des spires superposées. La rupture de ce contact met le plus souvent à nu, c'est à dire sans activation ou avec une conductivité réduite, ce qui va constituer les pointes saillantes en surface de la bande.

Dans le cas où l'activation est opérée à travers un bloc de mousse, le résultat en matière d'élimination des pointes mangeurs de courant est encore plus
30 manifeste.

En effet, ce n'est qu'après activation du bloc à travers tout son volume, que celui-ci est " pelé " pour obtention d'une bande (ou taillé en toute autre forme) de

l'épaisseur choisie. La découpe de l'opération de pelage va mettre à nu des tranches de mailles, qui affleureront à la surface de la structure découpée et présenteront une face de polyuréthane (ou autre matériau constitutif du substrat d'origine), en tout état de cause non revêtue de polymère conducteur.

5 Des tests de métallisation électrolytique comparatifs ont été conduits dans des conditions d'électrolyse identiques, sur des feuilles de mousses activées au polypyrrole, les unes activées directement sous forme de feuilles de l'épaisseur voulue pour l'électrolyse, les autres activées en blocs et découpées en feuilles après l'activation.

10 Ces essais ont été réalisés :

- sur deux types de mousses de polyuréthane de types ppI 100 et ppI 80 (respectivement 40 et 30 pores par centimètre linéaire),
- sur des feuilles de deux épaisseurs différentes, à savoir 1,7 mm et 5,0 mm,
- et enfin par électrolyse de cuivre d'une part, et de nickel d'autre part.

15 Dans tous les cas, il est apparu que l'effet de bourgeonnement, très marqué au niveau des pointes de mailles saillantes en surface des feuilles activées en cette forme, était fortement réduit, voire éliminé, sur les feuilles découpées après activation de blocs de mousse.

20 La non accumulation locale en surface de dépôts métalliques sur ces pointes (bourgeonnement), permet au dépôt galvanique de s'effectuer à travers la structure dans de meilleures conditions d'homogénéité, et de tendre par conséquent vers un ratio d'épaisseurs du dépôt métallique entre coeur et surface qui se rapproche de 1.

25 On a pu constater au terme des essais d'électrolyse, que pour des dépôts de cuivre ou nickel de quelques centaines de grammes par mètre-carré de surface apparente de la feuille de mousse, les tranches de mailles non activées étaient cependant progressivement revêtues de métal, le dépôt gagnant sur ces surfaces par effet de proximité. Les mailles peuvent donc être intégralement revêtues en métal.

30 Les structures poreuses complexes selon l'invention peuvent être, de manière non limitative de l'invention, métallisées par dépôts de cuivre, nickel, fer, chrome, zinc, aluminium, plomb, étain, or, platine ou tout autre métal de la mine du

platine, ou par dépôts d'alliages, mélanges ou superpositions de deux quelconques au moins de ces métaux.

Les structures poreuses complexes métallisées selon l'invention, peuvent faire l'objet ou non, après métallisation(s), d'un traitement thermique de brûlage des
5 matières organiques d'origine et ajoutées durant l'activation, et d'un traitement thermique du (des) dépôt(s) métallique(s) sous atmosphère contrôlée.

Les structures activées selon l'invention peuvent être utilisées en tant que telles, sans subir de métallisation ultérieure. Ces structures rendues conductrices par le dépôt de polymère conducteur peuvent notamment trouver des applications
10 diverses dans les domaines de la protection électromagnétique, de la protection antistatique, de l'échange thermique, ou de la détection et du piégeage de molécules organiques ou biologiques, etc.

Ces utilisations sont favorisées par la possibilité selon l'invention de préparer ces structures dans des formes variées. Elles le sont également selon
15 l'invention par la qualité du dépôt conducteur réalisé, et notamment par sa stabilité, en milieu sec ou humide, neutre ou acide.

Naturellement, et comme il résulte d'ailleurs largement de ce qui précède, l'invention n'est pas limitée aux modes de réalisation particuliers qui ont été décrits à titre d'exemples.

20 L'invention ne se limite pas aux exemples qui ont été donnés, mais en embrasse toutes les variantes.

REVENDICATIONS

1. Procédé de dépôt chimique de polymère conducteur sur des structures poreuses complexes de type mousse réticulée, feutre ou tissé, permettant de conférer
5 aux dites structures une conductivité électrique, caractérisé en ce qu'il est effectué au sein desdites structures, dans toute l'épaisseur de celles-ci, en surface de chacune de leurs fibres ou mailles, sans colmater leur porosité, leur conférant une conductivité électrique continue sur l'ensemble de leur surface développée, qu'il permet de traiter des structures pouvant se présenter en épaisseurs et formes variées, notamment sous
10 forme de blocs ou rouleaux - sans opération de déroulement -, imprégnées à travers leur volume par les diverses solutions de traitement, et en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
- a) pré-traitement oxydant de la structure de base,
 - b) rinçage, éventuellement complété par égouttage et séchage,
 - 15 c) dépôt d'un monomère,
 - d) égouttage,
 - e) polymérisation du monomère, par oxydation-dopage, en un polymère électriquement conducteur,
 - f) rinçage, et égouttage,
 - 20 g) séchage éventuel,
- ces diverses étapes étant réalisées les unes après les autres à travers le volume entier de la structure à traiter.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'étape de pré-traitement oxydant est effectuée au moyen d'une solution de permanganate de
25 potassium de température comprise entre 20 et 35°C.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le monomère déposé est du pyrrole, du furane, de l'aniline, du thiophène ou certains de leurs dérivés, et notamment les monomères fonctionnalisés.
4. Procédé selon les revendications 1 et 3, caractérisé en ce que le monomère
30 déposé est le pyrrole, et le polymère conducteur correspondant formé par oxydation du pyrrole, le polypyrrole.

5. Procédé selon les revendications 1 et 4, caractérisé en ce que le pyrrole est mis en solution dans de l'eau additionnée de potasse, de pH supérieur à 10.
6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, dans le cas de traitement de bloc de mousse réticulée, celui-ci est découpé après traitement dans les
5 formes désirées, et notamment en feuilles ou bandes.
7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il confère aux structures traitées une conductivité électrique continue, propre à permettre leur métallisation, par voie électrolytique, sur l'ensemble de leur surface développée.
8. Procédé selon les revendications 1 et 7, caractérisé en ce que le décollement
10 des spires de la bande constituant le rouleau, met à jour, en surfaces de bande, des portions de fils, fibres ou mailles non revêtues de polymère conducteur et / ou plus faiblement revêtues que ne le sont les portions de surfaces des fils, fibres ou mailles n'affleurant pas les surfaces de la bande, ce qui permet de limiter les effets de pointes lors de la métallisation électrolytique ultérieure, et d'obtenir ainsi une meilleure
15 répartition du dépôt métallique au sein de la structure, des faces jusqu'au coeur de celle-ci.
9. Procédé selon les revendications 1 et 7, caractérisé en ce que la découpe des blocs traités de mousse en bande, met à jour, en surfaces de bande, des sections de mailles non revêtues de polymère conducteur, ce qui permet de limiter les effets de
20 pointes lors de la métallisation électrolytique ultérieure, et d'obtenir ainsi une meilleure répartition du dépôt métallique au sein de la structure, des faces jusqu'au coeur de celle-ci.
10. Structures poreuses complexes de type mousse réticulée, feutre ou tissé, rendues électriquement conductrices par dépôt chimique continu de polymère
25 conducteur à travers toute leur épaisseur, en surface de chacune de leurs fibres ou mailles, sur l'ensemble de leur surface développée, sans que soit colmatée leur porosité, caractérisées en ce qu'elles sont traitées par rouleaux sans déroulement, ou en blocs de formes et d'épaisseurs variables, les diverses solutions de traitement étant appelées à traverser lesdites structures, le traitement comprenant les étapes
30 successives suivantes :

- pré-traitement oxydant de la structure de base,
 - rinçage, éventuellement complété par égouttage et séchage,
 - dépôt d'un monomère,
 - égouttage,
- 5 • polymérisation du monomère, par oxydation-dopage, en un polymère électriquement conducteur,
- rinçage, et égouttage,
 - séchage éventuel.
11. Structures poreuses complexes de type mousse réticulée, feutre ou tissé, selon
10 la revendication 10, caractérisées en ce que le polymère conducteur déposé est du polypyrrole.
12. Structures poreuses complexes de type mousse réticulée, feutre ou tissé, selon
la revendication 10, caractérisées en ce que, rendues électriquement conductrices en
la forme de rouleaux, elles présentent, en surfaces de bandes après déroulement, des
15 portions de surfaces saillantes de fils, fibres ou mailles, non revêtues de polymère
conducteur et / ou plus faiblement revêtues que ne le sont les portions de surfaces des
fils, fibres ou mailles n'affleurant pas les surfaces des bandes.
13. Structures poreuses complexes de type mousse réticulée, selon la
revendication 10, caractérisées en ce que, après activation conductrice sous forme de
20 blocs par dépôt de polymère conducteur, elles sont découpées dans les formes
voulues pour l'application retenue, notamment en feuilles ou bandes, et présentent, en
surfaces des volumes découpés, des sections tranchées saillantes de mailles, non
revêtues de polymère conducteur.
14. Structures poreuses complexes de type mousse réticulée, feutre ou tissé, selon
25 la revendication 10, caractérisées en ce qu'elles sont métallisées par dépôts de cuivre,
nickel, fer, chrome, zinc, aluminium, plomb, étain, or, platine ou tout autre métal de la
mine du platine, ou par dépôts d'alliages, mélanges ou superpositions de deux
quelconques au moins de ces métaux.
15. Structures poreuses complexes de type mousse réticulée, feutre ou tissé, selon
30 la revendication 10, caractérisées en ce qu'elles sont utilisées pour la réalisation de
supports d'électrodes de générateurs électrochimiques, supports de catalyseurs,
électrodes pour électrolyse d'effluents liquides, détecteurs et pièges de molécules

organiques ou biologiques, échangeurs thermiques, media filtrants, isolants phoniques, protections électromagnétiques, nucléaires et antistatiques.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/IB 99/00452

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 H01B1/12 C25D5/56 C08J9/40

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 6 H01B C25D C08J

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 761 710 A (S C P S SOCIETE DE CONSEIL ET) 12 March 1997 cited in the application see the whole document ---	1-15
A	US 5 523 119 A (WETTERMARK URSZULA G ET AL) 4 June 1996 see the whole document ---	1-15
A	US 5 591 482 A (HE FEI-FENG ET AL) 7 January 1997 see the whole document -----	1-15

☐

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.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 July 1999

Date of mailing of the international search report

12/07/1999

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

Shade, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/IB 99/00452

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0761710 A	12-03-1997	FR 2737507 A JP 9125279 A	07-02-1997 13-05-1997
US 5523119 A	04-06-1996	US 5431998 A	11-07-1995
US 5591482 A	07-01-1997	JP 6298989 A	25-10-1994

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De de Internationale No
PCT/IB 99/00452

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 6 H01B1/12 C25D5/56 C08J9/40		
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 6 H01B C25D C08J		
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)		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 761 710 A (S C P S SOCIETE DE CONSEIL ET) 12 mars 1997 cité dans la demande voir le document en entier ----	1-15
A	US 5 523 119 A (WETTERMARK URSZULA G ET AL) 4 juin 1996 voir le document en entier ----	1-15
A	US 5 591 482 A (HE FEI-FENG ET AL) 7 janvier 1997 voir le document en entier -----	1-15
☐ 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 2 juillet 1999		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 12/07/1999
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 Shade, M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Den. .e Internationale No

PCT/IB 99/00452

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0761710 A	12-03-1997	FR 2737507 A JP 9125279 A	07-02-1997 13-05-1997
US 5523119 A	04-06-1996	US 5431998 A	11-07-1995
US 5591482 A	07-01-1997	JP 6298989 A	25-10-1994