

⑫ DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫ Date de dépôt : 04.04.91.

⑬ Priorité :

⑭ Date de la mise à disposition du public de la demande : 09.10.92 Bulletin 92/41.

⑮ Liste des documents cités dans le rapport de recherche : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

⑯ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑰ Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE Etablissement de Caractère Scientifique, Technique et Industriel — FR.

⑱ Inventeur(s) : Carles Maurice, Gouchet Alain et Perre Christian.

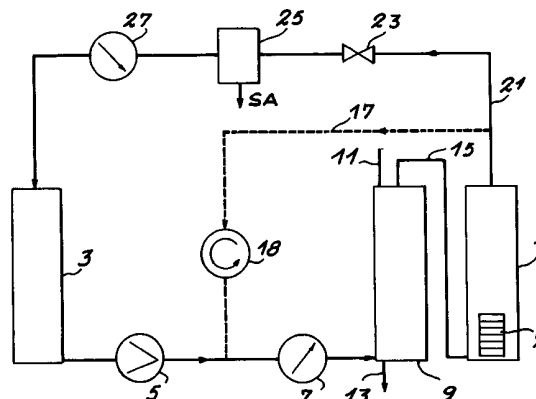
⑲ Titulaire(s) :

⑳ Mandataire : Brevatome.

②④ Procédé et installation de traitement de matières fibreuses ou poreuses, notamment du papier, par un fluide dense sous pression.

②⑤ L'invention concerne un procédé et une installation de traitement de matières fibreuses ou poreuses, notamment de papier, par un fluide dense sous pression.

Selon ce procédé, on met en contact (en 1) les matières fibreuses telles que des livres fermés et empilés (2) avec un fluide dense, par exemple du CO<sub>2</sub> supercritique, contenant en solution une substance active, porté à la température T<sub>1</sub> (en 7) et à la pression P<sub>1</sub> (en 5), pendant une durée suffisante pour imprégner de substance active les livres (2), puis on ramène les livres (2) à la pression atmosphérique pour éliminer de ceux-ci le fluide dense sous forme de gaz.



**Procédé et installation de traitement de matières fibreuses ou poreuses, notamment du papier, par un fluide dense sous pression.**

5                   La présente invention a pour objet un procédé de traitement de matières fibreuses ou poreuses par des substances chimiques variées, et elle s'applique en particulier au traitement des papiers, des cuirs, des peaux et des tissus.

10                   Les papiers, notamment les papiers fabriqués industriellement à partir de bois, subissent au cours du temps des dommages qui sont dus en particulier à la dégradation des molécules de cellulose par des réactions d'hydrolyse et/ou d'oxydation, conduisant à l'accumulation de substances acides  
15 qui contribuent au phénomène de dégradation du papier avec perte de résistance mécanique. Les documents en papier tels que les livres, les journaux et les manuscrits, deviennent donc au bout d'un certain  
20 temps inconsultables.

                  On peut toutefois traiter des documents en papier ayant subi une telle dégradation pour les rendre réutilisables. Ces traitements consistent à apporter dans la structure du papier des agents  
25 neutralisant l'acidité ou d'autres substances chimiques appropriées permettant de restaurer les propriétés du papier.

                  Les procédés connus de ce type tels que ceux décrits dans US-A- 3 939 091 et CA-A- 911 110, font appel pour la plupart à l'utilisation de solvants  
30 organiques liquides dans lequel est dissoute la substance active à apporter ; les solvants liquides peuvent être par exemple des hydrocarbures, des hydrocarbures halogénés comme les chlorofluorocarbo-

nes, des alcools ou leurs mélanges. On peut aussi apporter directement la substance dans la structure du papier à l'état gazeux comme il est décrit dans US-A- 3 969 549 et US-A- 3 771 958.

5 Les procédés utilisant des solvants organiques liquides tels que les chlorofluorocarbones présentent certains inconvénients.

En effet, il est nécessaire de déshydrater le papier avant traitement, ce qui fragilise le  
10 papier et allonge la durée globale de l'opération. Après le traitement, on doit effectuer un séchage relativement long pour éliminer le solvant liquide. On doit de plus recycler ce solvant afin de respecter les normes impératives d'utilisation et de rejet  
15 liées à l'emploi des chlorofluorocarbones. De plus, ces solvants peuvent causer des dommages aux ouvrages en papier traités tels que les livres, par exemple dégrader les encres, les reliures etc., ce qui impose ensuite certaines vérifications et un reconditionnement manuel des livres après traitement.  
20

Dans le cas, où l'on utilise la substance active sous forme gazeuse, sans solvant, l'inconvénient majeur est la nécessité d'utiliser des installations de dimension très importante en raison de  
25 la très faible densité de molécules actives, ce qui pénalise l'investissement sans répondre à la demande actuelle du marché plus favorable aux installations locales de petite taille.

En effet, le nombre de livres et documents  
30 divers nécessitant un tel traitement est très élevé puisqu'il se chiffre par millions, mais étant donné que ces livres et ouvrages sont disséminés dans de nombreux endroits, il est plus avantageux de pouvoir réaliser le traitement dans des installations

de taille moyenne sur les lieux-mêmes où se trouvent ces livres et ces documents.

Aussi, d'autres recherches ont été effectuées en vue de trouver un procédé de traitement  
5 de matières fibreuses ou poreuses telles que le papier, qui pallie les divers inconvénients des procédés connus.

La présente invention a précisément pour objet un procédé de traitement de matières fibreuses  
10 ou poreuses telles que le papier, qui ne nécessite aucun prétraitement ou post-traitement des papiers traités, qui ne pose aucun problème de recyclage de solvant et qui conduit à une dégradation très faible, donc acceptable des documents traités.

15 Selon l'invention, le procédé de traitement de matières fibreuses ou poreuses par au moins une substance active consiste :

- à mettre en contact à une pression  $P_1$  et à une température  $T_1$ , les matières fibreuses  
20 ou poreuses à traiter avec un fluide dense contenant en solution la ou les substances actives, pendant une durée suffisante pour imprégner de substance(s) active(s) les matières fibreuses ou poreuses, le fluide dense étant sous forme de gaz à la pression  
25 et à la température ambiantes et étant relativement inerte vis-à-vis des matières fibreuses ou poreuses à traiter, et la pression  $P_1$  étant au moins égale à la pression critique  $P_c$  dudit fluide ; et

- à ramener les matières fibreuses ou  
30 poreuses ainsi traitées à la pression atmosphérique pour éliminer de celles-ci le fluide dense sous forme de gaz.

Selon l'invention, on entend par fluide dense, un fluide sous une pression  $P_1$  supérieure à  
35

la pression critique  $P_c$  de ce fluide, qui est de préférence dans des conditions de température  $T_1$  proches de la température critique  $T_c$  du fluide, cette température et cette pression étant choisies pour conférer au fluide un pouvoir de dissolution accru vis-à-vis de la ou des substances actives utilisées pour le traitement.

Ce fluide dense peut être choisi par exemple parmi le gaz carbonique, l'hexafluorure de soufre, l'ammoniac, les hydrocarbures saturés, et les chloro-fluorocarbures tels que  $ClF_3C$ .

De préférence, on utilise le gaz carbonique car il est non toxique, ininflammable, peu réactif et peu onéreux. Par ailleurs, ses conditions surcritiques sont très accessibles puisque ses pression et température critiques sont respectivement de 7,3MPa et 31°C.

Selon l'invention, le fluide dense peut être à l'état subcritique ou surcritique.

On entend par fluide subcritique, un fluide à une température  $T_1$  inférieure à la température critique  $T_c$  du fluide, ce qui dans le procédé de l'invention correspond à l'état liquide, puisque la pression  $P_1$  du fluide est supérieure à la pression critique  $P_c$ .

On entend par fluide surcritique, un fluide dont la température  $T_1$  est supérieure à la température critique, ce qui dans le procédé de l'invention correspond à l'état supercritique puisque la pression  $P_1$  du fluide est supérieure à la pression critique.

Sur la figure 1 annexée, on a représenté le diagramme d'état pression (en MPa) - température (en °C) du gaz carbonique  $CO_2$ . Ainsi, on voit que le point critique du  $CO_2$  correspond à une température

de 31°C et une pression de 7,3MPa.

Aussi, le fluide surcritique à l'état supercritique conforme à l'invention, correspond à la zone hachurée A.

5 Le fluide subcritique à l'état liquide, conforme à l'invention correspond à la zone hachurée B.

En dehors de ces domaines, le CO<sub>2</sub> existe sous forme de gaz dans la zone référencée C, sous  
10 forme liquide dans la zone référencée B', et sous forme solide dans la zone référencée D.

Selon les conditions de pression et de température choisies dans les zones A et B, on peut régler la densité de molécules du fluide et de ce  
15 fait son pouvoir solvant vis-à-vis de la substance active utilisée.

Dans tous les cas, on utilise un fluide dans des conditions de pression P<sub>1</sub> et de température T<sub>1</sub> suffisantes pour, d'une part, lui conférer une  
20 certaine densité de molécules permettant un pouvoir de dissolution suffisant vis-à-vis de la ou des substances actives et, d'autre part, optimiser ce pouvoir solvant pour qu'il ne soit pas pénalisant vis-à-vis des matières fibreuses ou poreuses traitées.

25 La pression P<sub>1</sub> peut être choisie par exemple dans l'intervalle de 6 à 50MPa et la température T<sub>1</sub> peut être par exemple de 10 à 300°C.

Dans certains cas, on peut de plus améliorer la diffusion du fluide dense dans la matière  
30 fibreuse ou poreuse à traiter en faisant varier périodiquement la pression du fluide dense de ΔP autour de P<sub>1</sub>.

La variation de pression ΔP peut représenter environ 10% de P<sub>1</sub> sur une période de 5 à 50 secondes.

Dans le procédé de l'invention, le choix du fluide dense décrit ci-dessus présente de nombreux avantages.

En effet, il permet d'obtenir un pouvoir  
5 de dissolution modulable selon la pression  $P_1$  et la température  $T_1$  utilisées, et donc d'avoir une optimisation entre la solubilité des substances actives et la non agressivité vis-à-vis des matières traitées, tout en améliorant le mécanisme d'imprégnation  
10 tion des matières par les substances actives.

Ce fluide peut être éliminé facilement en fin de traitement en abaissant la pression pour le ramener à l'état gazeux.

A l'état dense, il a une viscosité faible,  
15 ce qui permet de diminuer la dépense énergétique nécessaire pour sa mise en mouvement, tout en bénéficiant d'un comportement amélioré en milieu poreux.

Il a de plus un pouvoir diffusionnel élevé, ce qui permet des cinétiques de traitement plus  
20 élevées ainsi qu'une plus grande homogénéité du traitement, notamment dans le cas de matières en masse telles que des livres fermés et empilés.

On peut aussi noter que, dans le cas du papier, le procédé de l'invention ne nécessite aucun  
25 prétraitement et aucune phase de finition telle qu'un séchage ou une élimination du solvant, puisque celui-ci peut être éliminé facilement sous forme gazeuse à la pression et à la température ambiantes en fin de traitement.

30 Les matières traitées par le procédé de l'invention peuvent donc être directement récupérées

puis utilisées dès la fin du traitement.

Le fluide utilisé dans l'invention est choisi en fonction des substances actives utilisées et des matières à traiter de façon à avoir un pouvoir solvant élevé pour ces substances tout en étant  
5 inerte vis-à-vis des matières à traiter afin de ne pas les dégrader.

Dans le cas de matières fibreuses telles que le papier, on peut utiliser avantageusement  
10 le dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$ , notamment à l'état supercritique.

Les substances actives utilisées pour le traitement peuvent être de différents types et dépendent en particulier des matières à traiter.  
15 Dans le cas des papiers, on peut utiliser des substances capables de neutraliser l'acidité des papiers, de renforcer leur structure ou de leur conférer d'autres propriétés. On peut bien entendu utiliser un mélange de diverses substances.

20 Les substances actives capables de neutraliser l'acidité du papier sont en particulier les carbonates organiques de métaux alcalinoterreux, par exemple les alkylcarbonates de magnésium, les oxydes de métaux alcalinoterreux ou assimilés tels  
25 que l'oxyde de magnésium et l'oxyde de zinc.

Les substances capables de renforcer la structure du papier sont en particulier les composés appartenant à la famille des silices greffées par des produits organiques.

30 Lorsque la substance active n'est pas directement soluble dans le fluide dense, utilisé, on peut la dissoudre dans un solvant organique qui est soluble dans le fluide dense.

A titre d'exemple de solvants organiques  
35



solubles dans  $\text{CO}_2$ , on peut citer les alcools tels que l'éthanol et le méthanol.

Dans le procédé de l'invention, la substance active peut être incluse dans la matière fibreuse ou poreuse à traiter, soit par réaction directe avec cette matière, soit grâce à un traitement approprié qui la transforme en une forme retenue par la matière à traiter, soit par capillarité ou absorption directe dans cette matière lorsque cette dernière présente une affinité particulière pour la substance active.

Les traitements capables de modifier la substance active pour qu'elle soit retenue dans la matière à traiter, peuvent consister en un traitement chimique ou physicochimique, conduisant par exemple à une isomérisation, une polymérisation ou d'autres réactions.

A titre d'exemples de traitements, on peut citer les traitements chimiques ou photochimiques, l'irradiation, les traitements thermiques etc.

Ce traitement peut être également effectué en fin d'opération, après élimination du fluide dense.

L'invention a également pour objet une installation de mise en oeuvre du procédé décrit ci-dessus. Cette installation comprend :

- une enceinte de traitement dans laquelle on peut disposer les matières fibreuses ou poreuses à traiter,
- des moyens pour mettre en circulation dans l'enceinte le fluide dense à la pression  $P_1$  et à la température  $T_1$ ,
- des moyens pour ajouter la(les) substance(s) active(s) au fluide dense avant son entrée dans l'enceinte, et

- des moyens pour recueillir le fluide dense sortant de l'enceinte et le recycler dans l'enceinte après avoir ajusté sa pression et sa température aux valeurs  $P_1$  et  $T_1$  et l'avoir rechargé de substance active.

Avantageusement, les moyens pour ajouter la(les) substance(s) active(s) au fluide dense sont constitués par une colonne dans laquelle circulent à contre-courant le fluide dense et une phase liquide comprenant la(les) substance(s) active(s).

De préférence, l'installation comprend de plus des moyens pour ramener l'enceinte de traitement à la pression atmosphérique en évacuant le fluide dense et des moyens pour faire varier périodiquement la pression du fluide dense autour de  $P_1$ .

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture de la description qui suit en référence au dessin annexé sur lequel :

- la figure 1 déjà décrite représente le diagramme d'état du  $CO_2$ , et

- la figure 2 représente une installation de traitement pour mettre en oeuvre le procédé de l'invention.

Sur la figure 2, on voit que cette installation comprend une enceinte de traitement (1) dans laquelle on peut disposer les matières à traiter (2) telles que des livres. Le fluide dense contenant la ou les substances actives utilisées pour le traitement peut être introduit dans cette enceinte (1) à partir d'un récipient de stockage (3) après avoir été amené à la pression  $P_1$  voulue par le compresseur (5) et à la température  $T_1$  voulue par l'échangeur

de chaleur (7), puis avoir été chargé de substance(s) active(s) dans le contacteur (9) dans lequel il est mis en contact à contre-courant avec la substance active introduite par la conduite (11) et évacuée par la conduite (13). A la sortie du contacteur (9), le fluide dense contenant la ou les substances actives est introduit par la conduite (15) dans l'enceinte de traitement (1). A la sortie de l'enceinte de traitement (1), ce fluide est recyclé sans perte de pression autre que les pertes de charge, à l'entrée de l'enceinte (1) par la conduite (17), le circulateur (18), l'échangeur de chaleur (7) et le contacteur (9) où il est rechargé en substance active.

En fin d'opération, le fluide dense sortant de l'enceinte de traitement (1) est évacué par la conduite (21), puis détendu par la vanne de détente (23) et recyclé dans le récipient de stockage (3) après séparation des substances actives (SA) dans le séparateur (25) et refroidissement dans l'échangeur de chaleur (27).

Selon une variante de réalisation de cette installation, on supprime la conduite de recyclage (17) et le recirculateur (18). Dans ce cas, pendant le traitement, on recycle le fluide dense par l'intermédiaire de la vanne (23) dans le récipient de stockage (3) en réglant cette vanne pour maintenir la pression de traitement à la valeur désirée. Le fluide dense est ensuite réintroduit dans l'enceinte (1) à partir du récipient de stockage (3) par l'intermédiaire du compresseur (5) de l'échangeur de chaleur (7) et du contacteur (9).

En fin de traitement, le compresseur (5) est arrêté et la boucle de traitement est décomprimée

par la vanne de détente (23) comme précédemment.

Lorsqu'on veut faire osciller la pression de traitement autour de  $P_1$ , ceci est assuré par une régulation appropriée du circulateur (18) ou  
5 de la vanne (23), pour avoir un régime de traitement pulsé.

Les exemples suivants sont donnés à titre non limitatif pour illustrer le procédé de l'invention.

10 Tous ces exemples se rapportent à un traitement de désacidification du papier effectué sur différents livres représentatifs de la diversité des papiers, des encres, des colles et reliures rencontrés dans la réalité.

15 Exemple 1.

Dans cet exemple, on dispose les livres fermés et empilés dans l'enceinte de traitement (1) et on effectue le traitement de désacidification du papier en utilisant comme substance active du  
20 carbonate de méthyléthyl magnésium ( $\text{CO}_3\text{MeEtMg}$ ) et un fluide dense constitué par du  $\text{CO}_2$  supercritique à une pression  $P_1$  de 20MPa et une température  $T_1$  de 40°C.

25 La substance active, c'est-à-dire le carbonate de méthyléthyl magnésium est dissoute au préalable dans un mélange de méthanol et d'éthanol pour former une solution à 20% de carbonate.

On introduit cette solution dans le contacteur (9) où elle se dissout dans le  $\text{CO}_2$  supercritique pour former du  $\text{CO}_2$  supercritique contenant environ  
30 1% en poids de solution de carbonate de méthyléthyl magnésium. Après 4h de traitement, on mesure le pH du papier et on évalue la réserve alcaline constituée (en méq d'acide nécessaires pour neutraliser  
35

le papier).

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau joint.

5 Dans ce tableau, on a également mentionné le pH du papier avant traitement ainsi que le pH après traitement par du CO<sub>2</sub> seul dans les mêmes conditions supercritiques.

10 Les mesures de pH ont été effectuées par une méthode normalisée, sous le contrôle de la Bibliothèque de France.

#### Exemples 2 et 3.

15 Dans ces exemples, on suit le même mode opératoire que dans l'exemple 1, mais on utilise un autre lot de livres dont le pH avant traitement est différent. Les résultats obtenus sont également donnés dans le tableau joint.

#### Exemples 4 et 5.

20 Dans ces exemples, on suit le même mode opératoire que dans l'exemple 1 mais on utilise comme substance active de la silice greffée par un produit organique et on l'introduit dans le contacteur (9) également sous la forme d'une solution dans de l'éthanol.

25 Les résultats obtenus sont donnés également dans le tableau joint.

Les résultats de ce tableau montrent que l'on peut former une réserve alcaline importante, nettement au dessus de la norme de 200meq retenue pour ce type de traitement.

30 Par ailleurs, on a constaté que le traitement était homogène et que les dégradations des livres étaient très légères et réversibles sur les cuirs et les parties très chargées en encre telles que les photographies.

Bien que dans ces exemples, on ait illustré l'utilisation du procédé de l'invention pour le traitement du papier, il est bien évident que ce procédé peut être utilisé avec d'autres matières  
5 fibreuses ou poreuses, par exemple pour le traitement des cuirs, des peaux ou des tissus en vue de les dégraisser, les colorer, les imperméabiliser, les renforcer, les apprêter etc.

De même, bien que l'on ait illustré unique-  
10 ment l'emploi de CO<sub>2</sub> supercritique, il va de soi que l'on peut utiliser bien d'autres fluides à condition qu'ils soient gazeux à la pression et à la température ambiantes, et relativement inertes vis-à-vis des matières traitées.

20

25

30

35

TABLEAU

Ex.	Fluide dense	Composé actif	pH avant traitement	pH après CO <sub>2</sub> seul	pH après CO <sub>2</sub> et composé actif	réserve alc. (meq)
n° 1	CO <sub>2</sub> supercritique	CO <sub>2</sub> Me Et Mg	7,0	7,2	8,7	360
n° 2	"	"	6,45	6,5	6,75	non
n° 3	"	"	6,95	7,15	7,4	18
n° 4	"	silice greffée	7,0	7,0	8,3	870
n° 5	"	"	6,22	6,25	6,65	non

**REVENDICATIONS**

1. Procédé de traitement de matières fibreuses ou poreuses, par au moins une substance active, caractérisé en ce qu'il consiste :

5 - à mettre en contact, à une pression  $P_1$  et à une température  $T_1$ , les matières fibreuses ou poreuses à traiter avec un fluide dense contenant en solution la ou les substances actives, pendant une durée suffisante pour imprégner de substance(s) active(s) les matières fibreuses ou poreuses, le  
10 fluide dense étant sous forme de gaz à la pression et à la température ambiantes et étant relativement inerte vis-à-vis des matières fibreuses ou poreuses à traiter, et la pression  $P_1$  étant au moins égale à la pression critique  $P_c$  dudit fluide ; et

15 - à ramener les matières fibreuses ou poreuses ainsi traitées à la pression atmosphérique pour éliminer de celles-ci le fluide dense sous forme de gaz.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le fluide dense est choisi  
20 parmi le gaz carbonique, l'hexafluorure de soufre, l'ammoniac, les hydrocarbures saturés et les chloro-fluorocarbures.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que les  
25 matières fibreuses sont du papier et en ce que la substance active est choisie parmi les agents neutralisants et/ou les agents de renforcement de la structure du papier.

30 4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la substance active est choisie parmi les carbonates organiques de métaux alcalino-



terreux, les oxydes de métaux alcalinoterreux, l'oxyde de zinc et les silices greffées par des produits organiques.

5           5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la substance active est dissoute dans un solvant soluble dans le fluide dense.

10           6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la substance active réagit avec les matières à traiter.

15           7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la substance active est telle qu'elle peut être transformée par un traitement approprié en une forme retenue par les matières à traiter et en ce que l'on réalise un tel traitement avant ou après élimination du fluide dense.

20           8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le traitement est un traitement chimique ou photochimique, un traitement d'irradiation ou un traitement thermique.

25           9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que lors de la mise en contact des matières fibreuses ou poreuses avec le fluide dense on fait varier périodiquement la pression du fluide dense de  $\Delta P$  autour de  $P_1$ .

30           10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la variation de pression  $\Delta P$  représente 10% de  $P_1$ .

35           11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que la pression  $P_1$  est de 6 à 50MPa et la température  $T_1$  est de 10 à 300°C.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le fluide dense est du CO<sub>2</sub> supercritique, la température T<sub>1</sub> étant supérieure à la température critique.

5 13. Installation de mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- une enceinte (1) de traitement dans laquelle on peut disposer les matières fibreuses ou poreuses (2) à traiter,

- des moyens (5,7) pour mettre en circulation dans l'enceinte le fluide dense à la pression P<sub>1</sub> et à la température T<sub>1</sub>,

15 - des moyens (9) pour ajouter la(les) substance(s) active(s) au fluide dense avant son entrée dans l'enceinte, et

- des moyens (17, 18) pour recueillir le fluide dense sortant de l'enceinte et le recycler dans l'enceinte après avoir ajusté sa pression et sa température aux valeurs P<sub>1</sub> et T<sub>1</sub> et l'avoir rechargé de substance(s) active(s).

20 14. Installation selon la revendication 13, caractérisée en ce que les moyens (9) pour ajouter la(les) substance(s) active(s) au fluide dense sont constitués par une colonne dans laquelle circulent à contre-courant le fluide dense et une phase liquide comprenant la(les) substance(s) active(s).

25 15. Installation selon l'une quelconque des revendications 13 et 14 caractérisée en ce qu'elle comprend des moyens (23) pour ramener l'enceinte de traitement à la pression atmosphérique en évacuant le fluide dense.

16. Installation selon l'une quelconque  
des revendications 13 à 15, caractérisée en ce  
qu'elle comprend des moyens (18,23) pour faire  
varier périodiquement la pression du fluide dense  
5 autour de  $P_1$ .

10

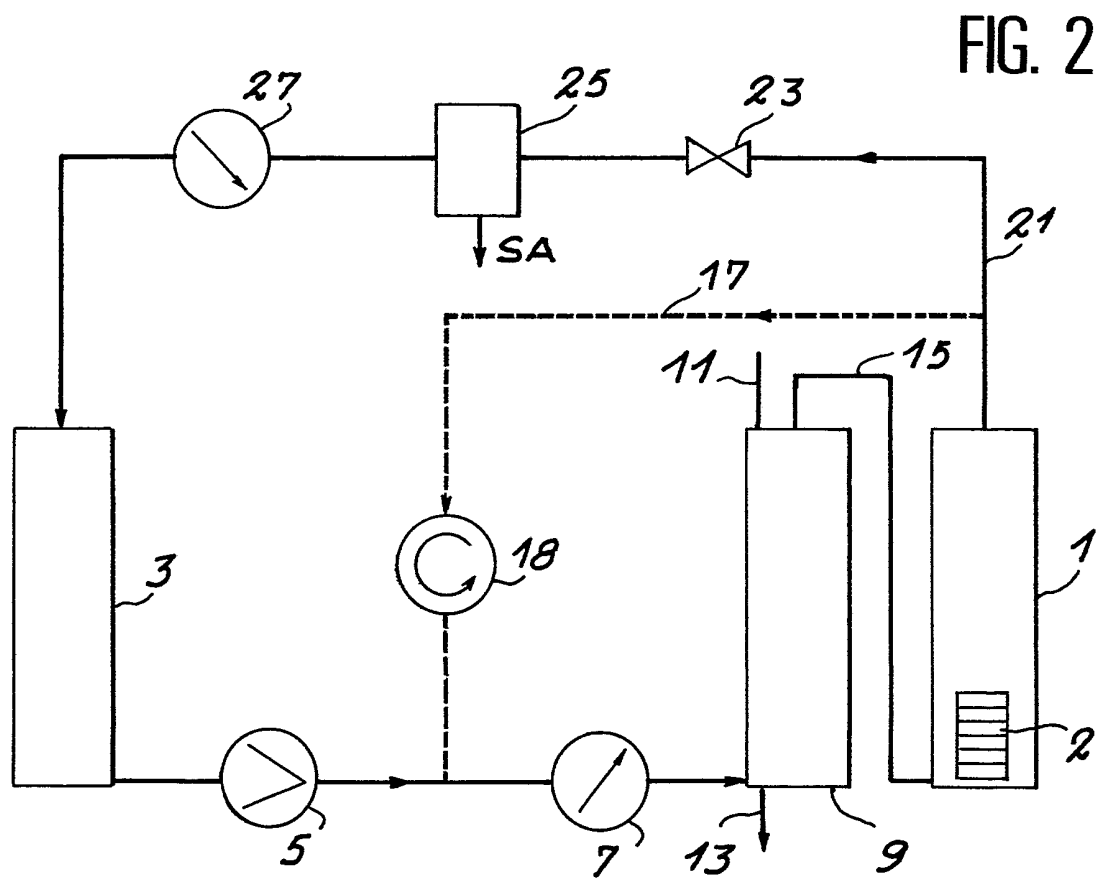
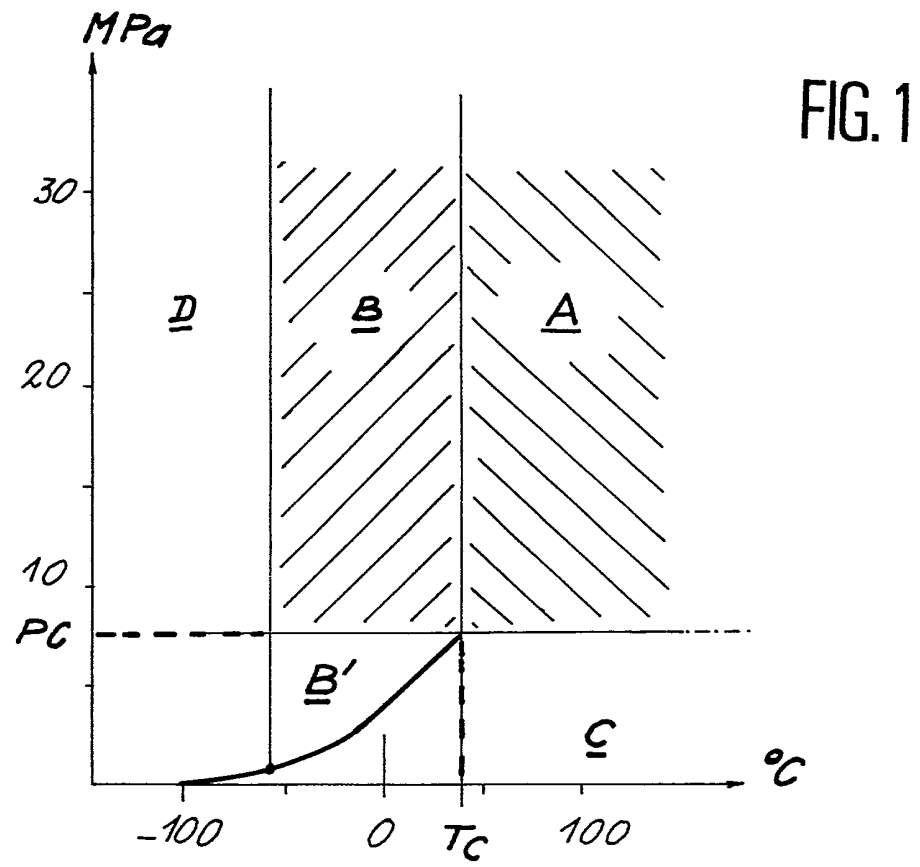
15

20

25

30

35



INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE**  
établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

FR 9104105  
FA 457260

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	US-A-3 676 182 (R.D. SMITH) * le document en entier * * revendication 38 * ---	1-8
A	EP-A-0 386 436 (BATTELLE-INSTITUT E.V.) * le document en entier * ---	1-16
D,A	US-A-3 969 549 (J.C. WILLIAMS ET AL.) * le document en entier * ---	
A	US-A-4 522 843 (R.A. KUNDROT) * le document en entier * -----	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		D21H B41M
Date d'achèvement de la recherche 19 DECEMBRE 1991		Examineur SONGY Odile
<p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>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 ..... &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>		