

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 0 540 622 B1**

(12)

**FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention  
de la délivrance du brevet:

**21.08.1996 Bulletin 1996/34**

(21) Numéro de dépôt: **91913851.1**

(22) Date de dépôt: **22.07.1991**

(51) Int Cl.<sup>6</sup>: **H04R 31/00, H04R 7/02**

(86) Numéro de dépôt international:  
**PCT/FR91/00603**

(87) Numéro de publication internationale:  
**WO 92/02108 (06.02.1992 Gazette 1992/04)**

(54) **PROCEDE POUR PREPARER DES MEMBRANES POUR DES APPLICATIONS ACOUSTIQUES EN PARTICULIER POUR HAUT-PARLEURS, ET MEMBRANES OBTENUES PAR CE PROCEDE**

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON MEMBRANEN FÜR AKUSTISCHE ANWENDUNGEN, INSBESONDERE FÜR LAUTSPRECHER, UND DURCH DIESES VERFAHREN HERGESTELLTE MEMBRANEN

METHOD FOR PREPARING MEMBRANES FOR ACOUSTIC APPLICATIONS IN PARTICULAR FOR LOUDSPEAKERS, AND MEMBRANES OBTAINED BY SUCH METHOD

(84) Etats contractants désignés:  
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE**

(30) Priorité: **23.07.1990 FR 9009369**

(43) Date de publication de la demande:  
**12.05.1993 Bulletin 1993/19**

(73) Titulaires:  
• **AUDAX INDUSTRIES S.A.**  
**F-72500 Château-du-Loir (FR)**  
• **FONTAINE, Pierre**  
**F-95220 Herblay (FR)**

(72) Inventeur: **FONTAINE, Pierre**  
**F-95220 Herblay (FR)**

(74) Mandataire: **Phélip, Bruno et al**  
**c/o Cabinet Harlé & Phélip**  
**21, rue de La Rochefoucauld**  
**75009 Paris (FR)**

(56) Documents cités:  
**EP-A- 0 087 177**                      **EP-A- 0 322 587**  
**FR-A- 1 445 262**                      **GB-A- 1 384 716**  
**US-A- 3 153 463**

• **Patent Abstracts of Japan, vol. 12, no. 40, Février 1988 & JP-A-62 190 210**  
• **Patent Abstracts of Japan, vol. 8, no. 8, 13 Janvier 1984 & JP-A-58 172 100**

**EP 0 540 622 B1**

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

## Description

L'invention est relative aux pellicules ou membranes pour applications acoustiques devant présenter des propriétés vibratoires déterminées, notamment aux membranes pour transducteurs électromécaniques aptes à transformer un courant électrique reçu en émission sonore (haut-parleurs) ou inversement une onde sonore reçue en courant électrique émis (microphones), en particulier pour haut-parleurs, et au procédé de préparation de telles pellicules ou membranes.

On peut notamment citer le brevet FR-A-1 445 262 qui décrit un procédé de fabrication d'un piston de haut-parleur consistant à mouler une mousse de résine thermodurcissable à la forme voulue dans un moule refroidi et à provoquer ainsi la formation à la surface dudit piston, d'une peau dure, étanche à l'air. Cette mousse de résine est une mousse de polyuréthane obtenue à partir de copolymères du commerce et d'un polyisocyanate agissant comme agent moussant.

Le brevet US-A-3,153,463 décrit un haut-parleur dans lequel le diaphragme est constitué par une mousse plastique rigide ou un plastique expansé rigide, obtenus en incorporant une faible quantité d'un agent de soufflage ou agent moussant dans un matériau plastique résineux, fusible ou liquide, tel qu'une résine polyuréthane.

Enfin, le brevet GB-A-1.384.716 décrit également un haut-parleur dont le diaphragme est réalisé en une mousse comportant une structure à cellules fermées qui est éventuellement enduite d'une résine en émulsion aqueuse.

De plus, les membranes actuelles des transducteurs électro-mécaniques ne répondent pas à toutes les exigences de plus en plus sévères qui résultent de l'amélioration constante de la partie électronique des chaînes haute-fidélité, notamment depuis l'introduction de la technique numérique.

En effet, les membranes actuelles ne se comportent pas aux hautes fréquences comme des pistons parfaitement rigides, mais présentent des modes et des fréquences propres qui provoquent des réductions de la bande passante, des irrégularités en bande passante, des traînages et des surtensions mécaniques importants.

Afin d'élargir la bande passante, de réduire les irrégularités, les traînages et les surtensions, il est nécessaire de disposer d'une membrane présentant une rigidité mécanique accrue, des pertes internes plus importantes, une masse volumique plus faible et une vitesse de propagation du son plus appropriée.

Des problèmes analogues se posent pour d'autres applications acoustiques, par exemple pour les matériaux entrant dans la réalisation d'enceintes de haut-parleurs et d'instruments de musique.

L'invention a justement pour but de fournir des pellicules ou membranes améliorées pour différentes applications acoustiques.

A cet effet, l'invention a pour objet un procédé pour préparer une pellicule ou membrane poreuse à propriétés vibratoires améliorées pour applications acoustiques, notamment une membrane de haut-parleur, caractérisé en ce qu'il comporte la succession des phases suivantes :

- a) on prépare une dispersion, dans un liquide, d'au moins un macropolymère comportant, dans sa molécule, au moins 30.000 atomes ;
- b) on ajoute, à ladite dispersion préparée dans la phase a), un agent de gélification dudit au moins un macropolymère,
- c) on évapore, après addition de l'agent de gélification, substantiellement la totalité de liquide contenu dans le gel, et
- d) on réalise ladite pellicule ou membrane à partir du gel obtenu à la suite de l'ensemble des phases b) et c).

Avantageusement, ledit macropolymère est choisi dans le groupe constitué par les polymères de l'acide méthacrylique, les polymères de l'acrylate d'éthyle et les mélanges de ces deux polymères.

Plus particulièrement, ledit macropolymère est le produit désigné commercialement "APPRETAN 9110" constitué par un polymère à base d'acrylate d'éthyle et d'acide méthacrylique, en proportions relatives pondérales : 70/30.

Par ailleurs les polymères polyvinyliques peuvent être constitués par les polymères d'acétate de vinyle et les polymères du vinylalcool et plus généralement par tout polymère polyvinylique.

Un autre macropolymère utilisable avantageusement dans le cadre de l'invention est la cellulose ou un de ses dérivés.

En ce qui concerne l'agent de gélification ajouté à la dispersion, on utilise de préférence :

- un liquide basique, minéral (tel qu'ammoniaque) ou organique (tel qu'une amine), ou un solide basique (tel que soude caustique) dans le cas d'un macropolymère de type polyacide,
- l'acétate d'éthyle ou le tétrahydrofurane pour un macropolymère polyvinylique.

Le gel avant séchage peut, soit être imprégné sur des toiles (tissées ou non tissées) ou des mèches en fibres naturelles, artificielles ou synthétiques, soit constituer le liant de telles fibres, avec possibilité d'ajouter dans chaque cas des charges (par exemple carbone, céramique, verre, et graphite).

Le matériau ainsi obtenu, devient poreux, une fois séché et peut avantageusement être thermoformé du fait de la souplesse du matériau séché, une fois chauffé, et de la thermo-adhérence du gel ou analogue séché sur les toiles ou mèches de fibres.

Lorsque le macropolymère est un acétate de poly-

vinyle qui est appliqué sur une toile après la phase a), l'agent de gélification est l'acétate d'éthyle et le procédé comporte une autre phase d'évaporation, entre les phases a) et b), la dispersion à laquelle on ajoute, dans la phase b), l'acétate d'éthyle étant alors la dispersion préparée dans la phase a) et ayant subi cette autre phase d'évaporation.

L'invention a également pour objet une pellicule ou membrane poreuse à propriétés vibratoires améliorées pour des applications acoustiques, notamment une membrane de haut-parleur, obtenue par le procédé susvisé.

On va décrire maintenant plus en détail l'invention, en donnant quelques exemples illustratifs, nullement limitatifs, de mise en oeuvre de celle-ci.

A) Exemples de préparation d'un gel utilisable pour réaliser des pellicules ou membranes, pour applications acoustiques, présentant des propriétés vibratoires améliorées.

#### Exemple 1 :

On part d'"APPRETAN 9110", qui est une dispersion aqueuse d'un mélange de macropolymères à base d'acrylate d'éthyle et d'acide méthacrylique en proportions relatives pondérales 70/30, avec un extrait sec de 32,50 % du mélange de copolymères par rapport à la dispersion.

On dilue cette dispersion aqueuse dans l'eau (12 % de dispersion dans l'eau) et on y verse goutte à goutte de l'ammoniaque (à 22° Beaumé) jusqu'à obtention d'un gel ayant une viscosité de 29 poiseuilles ou 29 Pa.s (290 poises) que l'on sèche à l'air chaud en provoquant l'évaporation de l'eau et de l'ammoniaque.

#### EXEMPLE 2 :

On part d'une dispersion aqueuse à 15 % d'acétate de polyvinyle ; on la dépose sur une toile en nylon ; on évapore l'eau ; et on trempe la toile ainsi revêtue dans de l'acétate d'éthyle.

On obtient un gel ayant la consistance du miel , que l'on sèche à l'air chaud pour produire l'évaporation de l'acétate d'éthyle .

Dans les deux exemples , on constate une augmentation de la vitesse de transmission du son dans le matériau , liée vraisemblablement au déroulement et à l'entrelacement des chaînes de polymère .

La mesure de la célérité du son dans deux échantillons , constitués par des barrettes de 10 x 1 x 0,5 cm en fibres de carbone coupées et mélangées à une dilution à 12% d'une liqueur-mère d'APPRETAN 9110 ( extrait sec de 32,50 % ), à savoir d'une part un échantillon dans lequel on a réalisé la formation d'un gel selon l'exemple 1 par addition d'ammoniaque et d'autre part un échantillon témoin dans lequel la liqueur-mère n'a subi aucun traitement ultérieur, donne les résultats suivants :

- solution aqueuse dudit polymère traitée par l'ammoniaque : 1975 m/s,
- solution aqueuse dudit polymère non traitée : 1090 m/s

Par ailleurs , on a constaté une diminution du poids nécessaire de matière utilisée comme liant ou imprégnant résultant de l'augmentation du volume de la matière par traitement selon l'invention et de l'augmentation de la rigidité du matériau obtenu par mise en oeuvre de l'invention .

En particulier, dans le cadre de l'exemple 1, on a constaté que l'imprégnation de fibres de carbone coupées , d'une part, avec le produit résultant de l'exemple 1 , et , d'autre part , avec la même dispersion aqueuse d'APPRETAN 9110 non traitée par l'ammoniaque aboutit à des membranes , réalisées à partir de ces deux matériaux , dont les masses pour des rigidités égales sont dans un rapport de l'ordre de 1 à 3 .

Par exemple pour une membrane de 17 cm de diamètre , la masse dans le cas de l'application de l'exemple 1 est de 1,75 g , alors qu'elle est de l'ordre de 2,5 à 5 g pour une membrane obtenue à partir de la dispersion aqueuse de départ de l'exemple 1 non traitée par l'ammoniaque ou réalisée dans les matières utilisées habituellement à savoir papier ,polypropylène ou composite approprié .

En troisième lieu , on constate , à l'écoute de haut-parleurs réalisés avec des membranes selon l'invention et avec des membranes selon une autre technique , une amélioration des qualités acoustiques dans le cas de membranes selon l'invention , due probablement , entre autres, à un accroissement des pertes internes résultant vraisemblablement d'une plus grande facilité de relaxation des macromolécules de l'APPRETAN 9110 ayant été traitées selon l'invention .

B) Exemples d'applications des gels obtenus par mise en oeuvre du procédé selon l'invention .

#### EXEMPLE 3 :

On prépare , à partir d'une liqueur-mère d'acétate de polyvinyle ( extrait sec de 50% ) , une dispersion dans l'eau à raison de 20% de liqueur-mère.

On enduit ou imprègne une toile , tissée ou non tissée , en fibres de nylon en la trempant ou la badigeonnant au moyen de la dispersion diluée ainsi préparée .

On sèche la toile à l'air chaud pour évaporer l'eau . On trempe la toile dans un bain d'acétate d'éthyle ou on la badigeonne avec un tel composé .

On évapore l'acétate d'éthyle , également à l'air chaud .

La membrane ainsi obtenue convient particulièrement pour réaliser une membrane de transducteur électro-acoustique , notamment pour haut-parleur pour les voies médium et aigu .

**EXEMPLE 4:**

On dilue dans de l'eau , à raison de 12% de liqueur-mère , une liqueur-mère constituée par de l'APPRETAN 9110 ( extrait sec de 32,50% ).

On ajoute de l'ammoniaque goutte à goutte jusqu'à obtention d'un gel .

On mélange au gel ainsi obtenu des fibres ou charges appropriées ( carbone , verre , mica , kevlar , graphite ) et on met en forme .

On sèche la forme ainsi obtenue au moyen d'air chaud pour réaliser l'évaporation de l'eau et de l'ammoniaque .

**EXEMPLE 5 :**

On prépare un bain de la même liqueur-mère d'APPRETAN 9110 (extrait sec de 32,50 %) que l'on dilue dans l'eau à raison de 15 % et on le gélifie par addition d'ammoniaque goutte à goutte .

On verse des fibres de carbone dans le gel formé et on les disperse dans celui-ci d'une manière homogène dans un mixer . Le mélange homogénéisé ainsi obtenu est passé sous pression à travers un tamis qui retient les fibres imprégnées de gel , qui sont séchées sur le tamis à l'air chaud . La forme ainsi obtenue est dé-moulée du tamis .

Cette forme de membrane n'étant pas étanche, on l'étanchéfie par application d'un enduit , tel que du latex de butyle , ou par thermo-collage d'une feuille de polymère thermo-adhésif étanche , tel que le " LITREX S " ( polyéthersulfone ) de la Société P.C.D.

Dans tous les cas , on constate une augmentation de la vitesse de transmission du son , une diminution du poids volumique , une augmentation de la rigidité , par rapport, d'une part, à l'utilisation du même macropolymère ou du même mélange de macropolymères qui n'a pas été traité par un produit induisant la formation d'un gel (notamment l'ammoniaque ou l'acétate d'éthyle dans les exemples précités ) et , d'autre part , aux matériaux utilisés habituellement pour réaliser des membranes (par exemple papier, polypropylène, et composite.).

Dans le cas particulier des membranes pour haut-parleurs , on obtient une meilleure reproduction sonore , du fait de l'élargissement de la bande passante , de la diminution des surtensions mécaniques et de la fidélité de la reproduction .

Comme il va de soi , l'invention n'est pas limitée aux modes de réalisation ou aux composés indiqués et précisés , notamment dans les exemples, en particulier aux macropolymères , d'une part , et aux liquides de stabilisation, d'autre part , ou aux additifs éventuels , mais elle englobe les modifications et variantes à la portée de l'homme de l'art , y compris en ce qui concerne les moyens d'application du produit obtenu suivant sa destination dans diverses utilisations .

**Revendications**

1. Procédé pour préparer une pellicule ou membrane poreuse à propriétés vibratoires améliorées pour applications acoustiques, notamment une membrane de haut-parleur, caractérisé en ce qu'il comporte les phases suivantes:
  - a) on prépare une dispersion, dans un liquide, d'au moins un macropolymère comportant, dans sa molécule, au moins 30 000 atomes;
  - b) on ajoute, à ladite dispersion préparée dans la phase a), un agent de gélification dudit au moins un macropolymère;
  - c) on évapore, après addition de l'agent de gélification, substantiellement la totalité de liquide contenu dans le gel; et
  - d) on réalise ladite pellicule ou membrane à partir du gel obtenu à la suite de l'ensemble des phases b) et c).
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit macropolymère est choisi dans le groupe constitué par les polymères de l'acide méthacrylique, les polymères de l'acrylate d'éthyle et les mélanges de ces deux polymères.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que ledit macropolymère est constitué par un polymère à base d'acrylate d'éthyle et d'acide méthacrylique, en proportions relatives pondérales: 70/30.
4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit macropolymère est la cellulose ou un de ses dérivés.
5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit macropolymère est un polyacide et en ce que ledit agent de gélification est un liquide basique, minéral ou organique ou encore un solide basique.
6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit macropolymère est choisi dans le groupe constitué par les polymères de l'acétate de vinyle et les polymères du vinylalcool.
7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit macropolymère est un polymère polyvinylique et en ce que ledit agent de gélification est choisi dans le groupe constitué par l'acétate d'éthyle et le tétrahydrofuranne.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend une phase supplémentaire dans laquelle:
  - on ajoute, au gel résultant de la phase b), une

charge choisie dans le groupe comprenant le carbone, la céramique, le verre, et le graphite.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le gel résultant de la phase b) est imprégné sur des toiles ou des mèches de fibres.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le gel résultant de la phase b) constitue le liant de fibres.

11. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le macropolymère étant un acétate de polyvinyle, qui est appliqué sur une toile après la phase a), ledit agent de gélification est l'acétate d'éthyle et ledit procédé comporte une autre phase d'évaporation, entre les phases a) et b), la dispersion à laquelle on ajoute, dans la phase b), l'acétate d'éthyle étant alors la dispersion préparée dans la phase a) et ayant subi cette autre phase d'évaporation.

12. Pellicule ou membrane poreuse à propriétés vibratoires améliorées pour applications acoustiques, notamment membrane de haut-parleur, caractérisée en ce qu'elle est obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer porösen Folie oder Membran mit verbesserten Vibrationseigenschaften für akustische Anwendungen, insbesondere eine Lautsprechermembran, dadurch gekennzeichnet, daß es die folgenden Schritte umfaßt:

a) in einer Flüssigkeit wird eine Dispersion von wenigstens einem Makropolymer hergestellt, das in seinem Molekül wenigstens 30.000 Atome besitzt,

b) der im Schritt a) hergestellten Dispersion wird ein Geliermittel für das wenigstens eine Makropolymer zugegeben,

c) nach Zugabe des Geliermittels wird im wesentlichen die gesamte im Gel enthaltene Flüssigkeit verdampft, und

d) die Folie oder Membran wird auf der Grundlage des nach der Gesamtheit der Schritte b) und c) erhaltenen Gels verwirklicht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Makropolymer aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus den Methacrylsäurepolymeren,

den Ethylacrylatpolymeren und den Mischungen dieser beiden Polymere besteht.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Makropolymer aus einem Polymer auf der Basis von Ethylacrylat und Methacrylsäure in relativen Gewichtsverhältnissen 70/30 besteht.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Makropolymer Cellulose oder eines seiner Derivate ist.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Makropolymer eine Polysäure ist und daß das Geliermittel eine basische, mineralische oder organische Flüssigkeit oder noch ein basischer Feststoff ist.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Makropolymer aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus den Vinylacetatpolymeren und den Vinylalkoholpolymeren besteht.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Makropolymer ein Polyvinylpolymer ist und daß das Geliermittel aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Ethylacetat und Tetrahydrofuran besteht.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es einen zusätzlichen Schritt umfaßt, bei dem: dem aus dem Schritt b) resultierenden Gel ein Füllstoff zugegeben wird, der aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Kohlenstoff, Keramik, Glas und Graphit besteht.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das aus dem Schritt b) resultierende Gel auf Siebe oder Stapelfaserbänder imprägniert wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das aus dem Schritt b) resultierende Gel das Faserbindemittel bildet.

11. Verfahren nach Anspruch 6, wobei das Makropolymer ein Polyvinylacetat ist, das nach dem Schritt a) auf ein Sieb aufgetragen wird, dadurch gekennzeichnet, daß das Geliermittel ein Ethylacetat ist und daß das Verfahren zwischen den Schritten a) und b) einen weiteren Verdampfungsschritt umfaßt, wobei die Dispersion, der während des Schrittes b) das Ethylacetat zugegeben wird, dann die Dispersion ist, die während des Schrittes a) hergestellt wurde und diesen weiteren Verdampfungsschritt durchgemacht hat.

12. Poröse Folie oder Membran mit verbesserten Vi-

brationseigenschaften für akustische Anwendungen, insbesondere Lautsprechermembran, dadurch gekennzeichnet, daß sie durch das Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche erhalten wird.

### Claims

1. Process for preparing a porous film or diaphragm with improved vibration properties for acoustic applications, particularly a loudspeaker diaphragm, wherein it consists in the succession of the following steps :

a) preparing a dispersion, in a liquid, of at least one macropolymer containing at least 30,000 atoms in its molecule,

b) adding an agent for gelling said at least one macropolymer to said dispersion prepared in step a),

c) evaporating substantially all said liquid contained in the gel, after addition of the gelatinizing-agent, and

d) making the said film or diaphragm from the gel obtained after steps b) and c)

2. Process as claimed in claim 1, wherein said macropolymer is selected in the group consisting of polymers of methacrylic acid, polymers of ethyl acrylate and mixtures of these two polymers.

3. Process as claimed in claim 2, wherein said macropolymer consists of a polymer made of ethyl acrylate and of methacrylic acid, in relative ponderal proportions : 70/30.

4. Process as claimed in claim 1, wherein said macropolymer is the cellulose or one of its derivatives.

5. Process as claimed in claim 1, wherein said macropolymer is a polyacid and wherein said gelatinizing-agent is a basic, mineral or organic liquid or a basic solid.

6. Process as claimed in claim 1, wherein said macropolymer is selected in the group consisting of polymers of vinyl acetate and polymers of vinyl alcohol.

7. Process as claimed in claim 1, wherein said macropolymer is a polyvinyl polymer and wherein said gelatinizing-agent is selected in the group consisting of ethyl acetate and tetrahydrofuran.

8. Process as claimed in any of the preceding claims, further comprising an additional step wherein : to the gel resulting from phase b), is added a filler se-

lected in the group consisting of carbon, ceramic, glass and graphite.

9. Process and claimed in any of claims 1 to 8, wherein the gel resulting from step b) is impregnated on fabrics or roves of fibers.

10. Process as claimed in any of claims 1 to 8, wherein the gel resulting from step b) constitutes the bonding agent of fibers.

11. Process as claimed in claim 6, wherein the macropolymer being a polyvinyl acetate which is deposited on a fabric after step a), the said gelatinizing-agent is ethyl acetate and the said process further comprises an additional evaporation step between steps a) and b), the dispersion to which is added, in step b), the ethyl acetate being the dispersion prepared during step a) and having been subjected to the additional evaporation step.

12. Porous film or diaphragm with improved vibration properties for acoustic applications, particularly a loudspeaker diaphragm, obtained by the process as claimed in any of the preceding claims.