



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

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : B29B 17/02, B03B 9/06, C08J 11/10	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 96/18484 (43) Date de publication internationale: 20 juin 1996 (20.06.96)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR95/01671 (22) Date de dépôt international: 14 décembre 1995 (14.12.95) (30) Données relatives à la priorité: 94/15174 16 décembre 1994 (16.12.94) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): SOCIÉTÉ EUROPEENNE DE PROPULSION [FR/FR]; 24, rue Salomon-de-Rothschild, F-92150 Suresnes (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): VALLET, André [FR/FR]; 27, allée Le Fontenoy, F-33160 Saint-Aubin-du-Médoc (FR). DELMAS, Michel [FR/FR]; 6, allée Amazones, F-31320 Auzeville-Tolosane (FR). FARGERÉ, Thierry [FR/FR]; 10, rue Gui-Patin, F-60000 Beauvais (FR). SACHER, Gilles [FR/FR]; 15, rue du Midi, F-31400 Toulouse (FR). (74) Mandataires: LE ROUX, Martine etc.; Cabinet Beau de Loménie, 158, rue de l'Université, F-75007 Paris (FR).		(81) Etats désignés: CA, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, 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 de telles modifications sont reçues.</i>
(54) Title: METHOD FOR PROCESSING COMPOSITE MATERIALS TO ENABLE RECYCLING THEREOF (54) Titre: PROCÉDE DE TRAITEMENT DE MATERIAUX COMPOSITES EN VUE DE LEUR RECYCLAGE (57) Abstract A method for processing composite materials (matrix + reinforcing fibres) to enable recycling thereof. The method is useful for chemically upgrading materials and comprises exposing the materials to ozone. (57) Abrégé La présente invention a pour objet un procédé de traitement de matériaux composites (matrice+fibres de renfort) en vue de leur recyclage. Ledit procédé se situe dans un contexte de valorisation matière par voie chimique. Il consiste à soumettre lesdits matériaux à l'action de l'ozone.		

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.

AT	Autriche	GB	Royaume-Uni	MR	Mauritanie
AU	Australie	GE	Géorgie	MW	Malawi
BB	Barbade	GN	Guinée	NE	Niger
BE	Belgique	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	HU	Hongrie	NO	Norvège
BG	Bulgarie	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	IT	Italie	PL	Pologne
BR	Brésil	JP	Japon	PT	Portugal
BY	Bélarus	KE	Kenya	RO	Roumanie
CA	Canada	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CF	République centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KR	République de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	SN	Sénégal
CN	Chine	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LV	Lettonie	TG	Togo
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DE	Allemagne	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
DK	Danemark	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
FR	France			VN	Viet Nam
GA	Gabon				

Procédé de traitement de matériaux composites en vue de leur recyclage

La présente invention a pour objet un procédé de traitement de matériaux composites, comprenant une matrice et des fibres de renfort, en vue du recyclage desdits matériaux.

Ledit procédé est particulièrement intéressant dans la mesure où il s'inscrit dans le contexte de la valorisation matière. En effet, sa mise en oeuvre permet de séparer les fibres de la matrice et de récupérer lesdites fibres dans un état tel qu'elles peuvent être recyclées à titre de fibres de renfort.

La question du recyclage des déchets type matériaux composites, notamment thermodurcissables et thermoplastiques, ne se posait pas vraiment, jusqu'à un passé très récent. En effet, on avait coutume de déposer ce type de déchets en décharge, ce qui était très pratique et avantageux économiquement.

Or, depuis quelques années, notamment sous la poussée écologique, les décharges sont en nombre de plus en plus limité et leur capacité d'absorption se réduit. On observe une grimpe vertigineuse du prix de la mise en décharge... Par ailleurs, l'entrée en vigueur prochaine de réglementations nationales et/ou communautaires, très strictes, limitera la mise en décharge aux déchets ultimes (non recyclables).

Il est donc devenu impératif de mettre au point des procédés de traitement de ces matériaux composites en vue notamment de leur recyclage.

Des recherches ont été menées dans plusieurs directions et on a proposé trois principales voies de valorisation desdits matériaux composites :

- la "valorisation thermique" selon laquelle lesdits matériaux sont incinérés pour produire de l'énergie. Cette voie est toutefois peu adaptée aux déchets de composites dans la mesure où ils présentent un pouvoir calorifique relativement faible. En effet, les charges minérales de la matrice et les fibres de renfort, inertes à la combustion, peuvent représenter jusqu'à 70 % en poids desdits matériaux. Par ailleurs, à l'issue de l'incinération de tels matériaux, on obtient une quantité importante de mâchefers...

- la "valorisation matière" selon laquelle lesdits matériaux sont broyés et micronisés. Cette voie mécanique est particulièrement intéressante dans la mesure où elle permet de récupérer d'une part les fibres et, d'autre part, une poudre (liant + charges), recyclables respectivement à titre de fibres de renfort et de charges dans l'élaboration de nouveaux matériaux composites. Elle est notamment illustrée dans la demande EP-A-0 443 051. Toutefois, on ne peut

traiter par cette voie des déchets souillés, notamment par des huiles, adhésifs, peintures...

- la "valorisation chimique" qui a été principalement mise en oeuvre selon deux types de procédé. Selon une première variante, on décompose thermiquement lesdits matériaux en l'absence totale d'oxygène (pyrolyse). Cette voie semble la voie royale pour le traitement de déchets souillés... Elle permet la récupération de produits organiques (pétroliers), de gaz à haut pouvoir énergétique et d'un résidu solide inorganique (renfermant les fibres) recyclable à titre de charges dans l'élaboration de nouveaux matériaux composites. Elle ne permet toutefois pas la récupération des fibres et leur recyclage à titre de fibres de renfort... Selon une seconde variante, lesdits matériaux sont dégradés chimiquement par hydrogénéation, hydrolyse, glycolyse... Dans le cadre de cette variante, on a obtenu de très bons résultats par glycolyse de résines polyuréthane renforcées avec des fibres de verre. A l'issue du traitement chimique, on obtient d'une part des polyols, utilisables dans la formulation de résines polyuréthane (pour l'élaboration de nouveaux matériaux composites) et des fibres de verre (quasi intactes), utilisables à titre de fibres de renfort.

On a par ailleurs exploité d'autres voies chimiques pour la valorisation de polymères non renforcés (ne contenant pas de fibres) et notamment pour le recyclage desdits polymères à titre d'agent texturant de liants hydrocarbonés type bitume. On a en particulier décrit :

- dans la demande FR-A-2 569 416, l'action de l'ozone sur une polyoléfine (polyéthylène) pour activer ladite polyoléfine et la rendre ainsi compatible avec le bitume ;
- dans la demande FR-A-2 663 640, l'action de l'ozone, dans des conditions particulières, pour dérétyculer des polymères réticulés à base d'éthylène vinyl acétate (E.V.A.).

Selon l'enseignement de ces documents, l'ozone est capable de provoquer la dérétyculation de matériaux polymères réticulés en fragments polymériques de masse moléculaire inférieure à celle desdits matériaux polymériques réticulés et de générer des groupes réactifs (peroxydes-hydroperoxydes) à la surface desdits fragments.

Selon l'invention, on propose présentement un procédé de traitement de matériaux composites renforcés à l'issue duquel on récupère les fibres de renfort, recyclables à titre de fibres de renfort.

Ledit procédé se situe dans un contexte de valorisation matière par voie chimique et convient pour le traitement de matériaux composites souillés.

De façon caractéristique, il comprend la soumission desdits matériaux à l'action de l'ozone.

5 Le procédé de l'invention ne concerne pas le traitement de matériaux dont la matrice renferme un azoture de métal alcalin et au moins un oxydant, susceptible de réagir avec ledit azoture. Le traitement de tels matériaux - à l'état de particules, dont le diamètre est inférieur ou égal à 2 mm - décrit dans le brevet
10 US-A-5,073,273 fait aussi intervenir l'ozone; ozone qui convertit ledit azoture en azote et en nitrate. Au sein des matériaux, composites, au sens de l'invention, l'ozone développe une action tout-à-fait différente.

La demanderesse a de façon tout à fait surprenante observé que, sous l'action de l'ozone, les matériaux composites, comprenant une matrice et des fibres
15 de renfort, ne se dissociaient pas en des fragments quelconques, mais se déstructuraient "proprement" par, notamment, désolidarisation desdites fibres de ladite matrice. Ceci est vraiment surprenant dans la mesure où l'homme du métier n'ignore pas la force de la liaison matrice/fibres générée lors de l'élaboration des matériaux composites...

On propose donc, selon l'invention, dans le contexte général des
20 procédés de valorisation des matériaux composites, un procédé chimique qui assure la séparation des fibres de la matrice sans altérer lesdites fibres. A l'issue dudit procédé, les fibres sont aisément récupérables et recyclables à titres de fibres de renfort. Ce recyclage (fibres de renfort → fibres de renfort) est très intéressant en lui-même en ce qu'il valorise le produit (plus qu'un recyclage du type : fibres de
25 renfort → charges minérales), mais il l'est d'autant plus que les fibres recyclées le sont dans un état qui facilite leur incorporation ultérieure dans une matrice. En effet, lesdites fibres sont récupérées, à l'issue du traitement selon l'invention, avec des sites actifs (groupes peroxy, hydroperoxy) à leur surface. Ces sites résultent de l'action de l'ozone sur le "revêtement" de résine resté à la surface desdites fibres. La
30 présence de ces sites simplifie l'incorporation des fibres recyclées dans la matrice. Pour ladite incorporation, on pourra faire intervenir moins de catalyseur... voire se dispenser de catalyseur. En cela, le procédé de l'invention est particulièrement performant.

35 Par ailleurs, ledit procédé permet la récupération de la matrice. Celle-ci, généralement réduite en poudre, d'une granulométrie variable (dépendant notamment des conditions de l'ozonisation et de la granulométrie des matériaux

composites de départ) est recyclable, dans le contexte de l'élaboration de matériaux composites, à titre de charges.

Les matériaux composites sont donc, selon l'invention, traités avec un courant d'ozone. Ledit courant peut être obtenu avec tout type de générateur d'ozone classique et notamment avec un réacteur à plasma froid à partir d'oxygène.

Généralement, ledit ozone intervient, selon l'invention, en mélange avec de l'oxygène.

L'ozonisation peut être mise en oeuvre selon différentes variantes. L'ozone, en mélange éventuellement avec de l'oxygène, peut notamment être envoyé au contact du matériau à traiter en lit fluidisé ou mis à buller dans un liquide au sein duquel le matériau à traiter est dispersé.

Quelle que soit la variante mise en oeuvre pour faire agir l'ozone sur les matériaux composites, il intervient avantageusement selon l'invention une tierce substance, dite vecteur d'ozone. Cette substance, non dégradable ou peu dégradable par l'ozone, est avantageusement utilisée pour préparer, sensibiliser, les matériaux à traiter et/ou les matériaux traités par ozonisation. En effet, elle peut intervenir, selon certaines variantes de l'invention préalablement à l'ozonisation, conjointement à ladite ozonisation, ou encore, avantageusement, préalablement et conjointement à ladite ozonisation.

Le matériau à traiter, mis en contact avec cette substance, peut s'en imprégner et devenir ainsi plus sensible à l'ozonisation.

Ladite substance vecteur d'ozone peut intervenir dans le procédé de l'invention à l'état liquide et/ou gazeux.

Selon la première variante dudit procédé évoquée ci-dessus (mise en oeuvre en lit fluidisé), ladite substance est avantageusement envoyée, conjointement à l'ozone dans le lit fluidisé. Ladite substance consiste généralement, selon cette variante de mise en oeuvre, en un gaz inerte. Un tel gaz inerte, azote ou argon par exemple, intervient notamment pour entretenir la fluidisation, pour diluer et guider l'ozone...

Selon la seconde variante dudit procédé évoquée ci-dessus (mise en oeuvre par bullage d'ozone dans un liquide), ladite substance peut consister en le liquide au sein duquel les matériaux à traiter sont dispersés. Elle peut aussi n'en constituer qu'une partie... Elle est avantageusement choisie parmi le chlorobutane, le 1,1,1-trichloroéthane, le dichlorométhane, le tétrachlorure de carbone, la méthyléthylcétone, le diméthylformamide, l'eau. Cette liste n'est nullement exhaustive. L'homme du métier qui souhaiterait optimiser la mise en oeuvre du

procédé de l'invention pour le traitement de tel type de matériaux composites saura, si nécessaire, sélectionner une substance vecteur d'ozone convenable, parmi les composés ci-dessus et plus généralement parmi les produits qualifiés de solvants, relativement inertes à l'ozone. On insistera ici sur le fait que ladite

5 substance n'intervient pas, dans le cadre du procédé de l'invention, à titre de solvant.

Dans le cadre de cette seconde variante du procédé de l'invention (mise en oeuvre par bullage d'ozone, dans un liquide, avantageusement vecteur d'ozone), on opère avantageusement à une pression supérieure à la pression atmosphérique.

10 On peut ainsi mettre en oeuvre la réaction d'ozonisation, "en phase liquide", à température plus élevée...

L'optimisation des paramètres de mise en oeuvre de la réaction d'ozonisation - pression, température, temps de séjour, granulométrie des matériaux traités, notamment... - est à la portée de l'homme du métier.

15 On a notamment obtenu de très bons résultats, en faisant buller des mélanges d'ozone et d'oxygène, dans des liquides vecteurs d'ozone, chargés en particules de matériaux composites, à la pression atmosphérique, à des températures comprises entre 20°C et 50°C, pendant environ 5 heures. L'homme du métier comprendra aisément qu'en opérant dans des conditions, de pression

20 notamment, plus draconiennes, on peut, par exemple, diminuer la durée de la réaction ou traiter des particules plus grosses...

La granulométrie des matériaux traités est en effet un paramètre important de la réaction d'ozonisation. Il apparaît toutefois, selon le procédé de l'invention qu'il n'est nullement obligatoire, pour l'obtention du résultat, de

25 soumettre à l'action de l'ozone de très fines particules. On peut traiter, dans des conditions opératoires tout à fait raisonnables, des particules d'une granulométrie bien supérieure à 2 mm. Ceci constitue un atout considérable du procédé de l'invention. Pour des raisons pratiques et au vu des dimensions des matériaux à traiter, on mettra toutefois généralement en oeuvre l'ozonisation selon l'invention,

30 sur des matériaux composites, préalablement, très grossièrement broyés.

Un autre atout du procédé de l'invention est son large domaine d'application. Il peut être mis en oeuvre, résultat à l'appui (valorisation matière de la matrice et des fibres) pour le traitement (recyclage) de nombreux types de matériaux composites.

35 On rappelle incidemment ici qu'il convient pour le traitement de matériaux composites souillés.

Il convient notamment pour le traitement de matériaux composites comprenant une matrice du type thermodurcissable, thermoplastique ou céramique. Plus précisément, on peut notamment traiter, par ozonisation selon l'invention, des matériaux composites dont la matrice est à base :

- 5 - d'une résine thermodurcissable : par exemple une résine phénolique, époxy, polyester insaturé ou polyuréthane...
- d'une résine thermoplastique : par exemple une résine polyamide, polyéthylène, polycarbonate, une résine capable de générer des TRE (Thermoplastique Renforcée Estampable)...
- 10 - d'une céramique : par exemple type SiC, C...; on englobe présentement dans les matrices céramiques les matrices carbonées.

De façon classique, ladite matrice contient également des charges minérales.

Elle est renforcée par des fibres qui peuvent notamment consister en
15 des fibres céramiques (SiC, alumine, aluminat...), fibres de carbone, de verre, de Kevlar®, de bore. Lesdites fibres, courtes ou longues, interviennent au sein de la matrice, de façon aléatoire ou structurée. On les y trouve notamment sous la forme de fibres dispersées ou sous la forme d'armatures structurées type tissés ou non-tissés...

20 Le champ d'application de l'invention est donc, comme précisé ci-dessus, très large.

L'homme du métier aura déjà compris tout l'intérêt du procédé de l'invention qui sera avantageusement exploité dans le cadre du vaste marché du recyclage des matières à mouler thermodurcissables, composées de résines
25 polyester insaturé, de textiles de renfort en fibres de verre ainsi que de charges et d'additifs. Ces matières à mouler, que l'on met en forme sous l'action de la température et de la pression, sont très utilisées de nos jours, notamment dans les industries automobile et électrique. Elles sont disponibles sous forme de mat de résine SMC plan (Sheet Moulding Compound), également dénommé préimprégné,
30 ou de matière à mouler pâteuse appelée BMC (Bulk Moulding Compound) ou DMC (Dough Moulding Compound). L'intérêt du procédé de l'invention est tout aussi évident sur le marché plus étroit des matériaux composites dans la structure desquels interviennent des fibres à très haute valeur ajoutée.

L'intérêt dudit procédé est d'autant plus évident qu'il permet de
35 récupérer des fibres recyclables à titre de fibres de renfort et comportant des sites (groupes) réactifs à leur surface.

L'invention présentement revendiquée est illustrée par l'exemple ci-après.

On a traité par ozonisation des particules d'environ 1 mm, obtenues par limage d'un matériau composite type SMC (Sheet Moulding Compound). Ledit
5 matériau comprend une matrice (résine polyester insaturé + carbonate de calcium), renforcée par des fibres de verre. Lesdites particules (50 g) ont été introduites dans un réacteur renfermant un litre de CH_2Cl_2 . On a fait barboter dans ledit réacteur, maintenu à 50°C, un mélange oxygène/ozone. Le débit du mélange gazeux était réglé à 0,4 litre par minute ; l'alimentation en ozone préparé dans un réacteur à
10 plasma froid à partir d'oxygène, à 50mg/l d'oxygène.

Au bout de 5 heures, on a stoppé le barbotage. Après décantation du milieu réactionnel, on a observé dans le fond du réacteur une poudre très fine et, surnageant à la surface du liquide, les fibres de verre d'environ 1 mm.

On a mis en évidence sur les fibres de verre récupérées la présence de
15 groupes peroxy et hydroperoxy.

De telles fibres conviennent parfaitement pour l'élaboration d'un nouveau matériau composite de type BMC, au sein duquel elles interviennent à titre de fibres de renfort.

REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement de matériaux composites, comprenant une matrice et des fibres de renfort, destiné à séparer lesdites fibres de ladite matrice pour la récupération, notamment desdites fibres, recyclables à titre de fibres de renfort, caractérisé en ce que l'on soumet lesdits matériaux à l'action de l'ozone; à l'exclusion du traitement des matériaux dont la matrice renferme un azoture de métal alcalin et au moins un oxydant, susceptible de réagir avec ledit azoture.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'ozone intervient en mélange avec de l'oxygène.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que lesdits matériaux, préalablement et/ou conjointement à l'action de l'ozone, sont mis en contact avec une substance dite vecteur d'ozone, non dégradable ou peu dégradable par l'ozone.
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que ladite substance intervient à l'état liquide et/ou gazeux.
5. Procédé selon l'une des revendications 3 ou 4, caractérisé en ce que ladite substance est choisie parmi le chlorobutane, le 1,1,1-trichloroéthane, le dichlorométhane, le tétrachlorure de carbone, la méthyléthylcétone, le diméthylformamide, l'eau, les gaz inertes ...
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que lesdits matériaux sont dispersés au sein d'un liquide vecteur d'ozone, dans lequel bulle l'ozone.
7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'il est mis en oeuvre à une pression supérieure à la pression atmosphérique.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que de l'ozone et une substance vecteur d'ozone sont envoyés dans un lit fluidisé desdits matériaux.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il est mis en oeuvre avec des matériaux composites broyés.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il est mis en oeuvre avec des matériaux composites souillés.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que ladite matrice est du type thermodurcissable, thermoplastique ou céramique.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que lesdites fibres de renfort consistent en des fibres céramiques, de carbone, de verre, de Kevlar® ou de bore.

5 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce qu'il est mis en oeuvre pour le traitement de matériaux composites fibres de verre-polyester.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que les fibres séparées comportent des groupes réactifs à leur surface.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 95/01671

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 B29B17/02 B03B9/06 C08J11/10

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 B29B B03B C08J C02F C07C C08F

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	US,A,5 073 273 (RAJ K. GUPTA ET AL.) 17 December 1991 cited in the application see abstract see column 2, line 59 - column 4, line 20 ---	1,3,4,6, 9,12
A	FR,A,2 685 339 (ENTREPRISE MALET S.A.) 25 June 1993 see the whole document ---	2-7,9,11
A	US,A,5 264 640 (GERALD M. PLATZ) 23 November 1993 see the whole document ---	1,8,11

	-/--	

☒ 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

10 April 1996

Date of mailing of the international search report

17.04.96

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

Molto Pinol, F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 95/01671

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8231 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class ACS, AN 82-65269E C31! & SU,A,852 900 (RUBEZHAN BR. VOROSH.) , 7 August 1981 see abstract ---	3-6,9,11
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 7939 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class ACS, AN 79-70765B C39! & JP,A,54 105 182 (NIHON KOGYO K.K.) , 17 August 1979 see abstract -----	6,11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. l. Application No

PCT/FR 95/01671

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-5073273	17-12-91	JP-A- 5138176 JP-B- 6069552	01-06-93 07-09-94
FR-A-2685339	25-06-93	CA-A- 2125042 EP-A- 0618939 WO-A- 9313164 JP-T- 7502552	24-06-93 12-10-94 08-07-93 16-03-95
US-A-5264640	23-11-93	US-A- 5369215	29-11-94

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR 95/01671

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 B29B17/02 B03B9/06 C08J11/10

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 B29B B03B C08J C02F C07C C08F

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 cela est 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	US,A,5 073 273 (RAJ K. GUPTA ET AL.) 17 Décembre 1991 cité dans la demande voir abrégé voir colonne 2, ligne 59 - colonne 4, ligne 20	1,3,4,6, 9,12
A	FR,A,2 685 339 (ENTREPRISE MALET S.A.) 25 Juin 1993 voir le document en entier	2-7,9,11
A	US,A,5 264 640 (GERALD M. PLATZ) 23 Novembre 1993 voir le document en entier	1,8,11
	-/--	

☒ 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

10 Avril 1996

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

17.04.96

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

Molto Pinol, F

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR 95/01671

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Categorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8231 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class ACS, AN 82-65269E C31! & SU,A,852 900 (RUBEZHAN BR. VOROSH.) , 7 Août 1981 voir abrégé ---	3-6,9,11
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 7939 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class ACS, AN 79-70765B C39! & JP,A,54 105 182 (NIHON KOGYO K.K.) , 17 Août 1979 voir abrégé -----	6,11

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR 95/01671

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US-A-5073273	17-12-91	JP-A- 5138176	01-06-93
		JP-B- 6069552	07-09-94
FR-A-2685339	25-06-93	CA-A- 2125042	24-06-93
		EP-A- 0618939	12-10-94
		WO-A- 9313164	08-07-93
		JP-T- 7502552	16-03-95
US-A-5264640	23-11-93	US-A- 5369215	29-11-94