

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
24 octobre 2013 (24.10.2013)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2013/156737 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C25D 3/50 (2006.01) C25D 5/34 (2006.01)
C25D 3/52 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2013/050855

(22) Date de dépôt international :
18 avril 2013 (18.04.2013)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1253599 19 avril 2012 (19.04.2012) FR

(71) Déposant : SNECMA [FR/FR]; 2 boulevard du Général
Martial Valin, F-75015 Paris (FR).

(72) Inventeurs : HUGOT, Juliette; SNECMA PI (AJI),
Rond-Point René Ravaud-Réau, F-77550 Moissy-Cra-
mayel Cedex (FR). LAGRANGE, Frédéric; SNECMA PI
(AJI), Rond-Point René Ravaud-Réau, F-77550 Moissy-
Cramayel Cedex (FR). MOLET, Hervé; SNECMA PI
(AJI), Rond-Point René Ravaud-Réau, F-77550 Moissy-
Cramayel Cedex (FR).

(74) Mandataires : CARDY, Sophie et al.; Cabinet BEAU DE
LOMENIE, 158 rue de l'Université, F-75340 Paris Cedex
07 (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : PROCESS FOR MANUFACTURING AN ELECTROLYTIC BATH FOR THE PRODUCTION OF A PLATI-
NUM-BASED METALLIC SUBLAYER ON A METALLIC SUBSTRATE

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION D'UN BAIN ELECTROLYTIQUE POUR LA REALISATION D'UNE SOUS-
COUCHE METALLIQUE A BASE DE PLATINE SUR UN SUBSTRAT METALLIQUE

(57) Abstract : The invention relates to a process for manufacturing an electrolytic bath for the production of a platinum-based me-
tallic sublayer on a metallic substrate, which comprises the following steps: a) a first system comprising ligands and amine functio-
nal groups is provided, said first system consisting of an aqueous solution with amine ligand comprising at least one compound X-
(NH₂)_n, with X belonging to the group consisting of (CH₃, CH₃-CH₂, CH₃-(CH₂)_m), or NH₃ or a salt x^p-(NH₄)⁺_p with x an acid radical
belonging to the group consisting of (PO₄³⁻, HPO₄²⁻, H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻ and H₂PO₄⁻, SO₄²⁻, HSO₄⁻, CH₃COO⁻), n, m and p being non-zero
integers, b) a second system that forms a buffer system is provided, c) a third system that provides a metal salt and consists of an
aqueous solution with platinum is provided, d) a fourth system that makes it possible to impart the conductive property to the me-
dium is provided, e) the four systems are mixed, by means of which said electrolytic bath is obtained. The first system, the third sys-
tem and the fourth system are grouped together as a single first solution denoted by B; during step c), the third system forms a se-
cond solution denoted by A, consisting of an aqueous solution with platinum IV and comprising sodium hydroxide (NaOH). During
step e), the following sub-steps are carried out: e1) the first solution B is covered and its temperature is brought to 50°C minimum
for at least 1 h 30 min, e2) the second solution A is added to the first solution B in order to form an electrolytic bath which com-
prises an amine platinum complex. Application to the manufacture of a metallic sublayer for a thermal barrier on a part made of a su-
peralloy.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de fabrication d'un bain électrolytique pour la réalisation d'une sous-couche métal-
lique à base de platine sur un substrat métallique, qui comporte les étapes suivantes : a) on fournit un premier système comportant
des ligands et des groupements fonctionnels aminés, ledit premier système étant constitué d'une solution aqueuse

[Suite sur la page suivante]

WO 2013/156737 A1



avec ligand aminé comprenant au moins un composé $X-(NH_2)_n$ avec X appartenant au groupe constitué de $(CH_3, CH_3-CH_2, CH_3-(CH_2)_m)$, ou NH_3 ou un sel $x^p \cdot (NH_4)^+_p$ avec x un radical acide appartenant au groupe constitué de $(PO_4^{3-}, HPO_4^{2-}, H_2PO_4^-, HPO_4^{2-}$ et $H_2PO_4^-, SO_4^{2-}, HSO_4^-, CH_3COO^-)$, n, m et p étant des entiers non nuls, b) on fournit un deuxième système formant un système tampon, c) on fournit un troisième système fournissant un sel métallique, et constitué d'une solution aqueuse avec du platine, d) on fournit un quatrième système permettant d'apporter la propriété conductrice au milieu, e) on mélange les quatre systèmes, ce par quoi on obtient le dit bain électrolytique. Le premier système, le troisième système et le quatrième système sont regroupés en une seule première solution notée B; lors de l'étape c), le troisième système forme une deuxième solution notée A, constituée d'une solution aqueuse avec du platine IV et comprenant de la soude (NaOH). Lors de l'étape e), on réalise les sous étapes suivantes: e1) on couvre la première solution B et on porte sa température à 50°C minimum pendant au moins 1h30, e2) on ajoute la deuxième solution A dans la première solution B pour former un bain électrolytique qui comporte un complexe de platine aminé. Application à la fabrication d'une sous-couche métallique pour une barrière thermique sur une pièce en superalliage.

Procédé de fabrication d'un bain électrolytique pour la réalisation d'une sous-couche métallique à base de platine sur un substrat métallique

L'invention concerne un procédé de fabrication d'un bain électrolytique pour la réalisation d'une sous-couche métallique à base de platine sur un substrat métallique.

De telles sous-couches métalliques appartiennent en particulier à un revêtement sur un substrat constitué d'une pièce métallique appelée à résister à des fortes sollicitations mécaniques et thermiques en fonctionnement, en particulier un substrat en superalliage. Une telle pièce thermomécanique constitue notamment une pièce de turbomachine aéronautique ou terrestre. Ladite pièce peut à titre d'exemple constituer une aube ou un distributeur de turbine de turbomachine et notamment dans une turbine haute pression de turboréacteur ou de turbopropulseur d'avion.

La recherche de l'augmentation du rendement des turbomachines, en particulier dans le domaine aéronautique, et de la diminution de la consommation en carburant et des émissions polluantes de gaz et d'imbrûlés ont conduit à se rapprocher de la stoechiométrie de combustion du carburant. Cette situation s'accompagne d'une augmentation de la température des gaz sortant de la chambre de combustion en direction de la turbine.

Aujourd'hui, la température limite d'utilisation des superalliages est de l'ordre de 1100°C, la température des gaz en sortie de chambre de combustion ou en entrée de turbine pouvant atteindre 1600°C.

En conséquence, il a fallu adapter les matériaux de la turbine à cette élévation de température, en perfectionnant les techniques de refroidissement des aubes de turbines (aubes creuses) et/ou en améliorant les propriétés de résistance aux températures élevées de ces matériaux. Cette deuxième voie, en combinaison avec l'utilisation des superalliages à base de nickel et/ou de cobalt, a conduit à plusieurs solutions parmi lesquelles le dépôt d'un revêtement isolant thermique, dénommé barrière thermique, composé de plusieurs couches, sur le substrat en superalliage.

L'utilisation des barrières thermiques dans les moteurs aéronautiques s'est généralisée depuis une trentaine d'années et permet d'augmenter la température d'entrée des gaz dans les turbines, de réduire

le flux d'air de refroidissement et ainsi d'améliorer le rendement des moteurs.

En effet, ce revêtement isolant permet de créer sur une pièce refroidie, en régime permanent de fonctionnement, un gradient thermique
5 au travers du revêtement, dont l'amplitude totale peut dépasser 100°C pour un revêtement de 150 à 200 µm d'épaisseur environ présentant une conductivité de 1.1 W.m⁻¹.K⁻¹. La température de fonctionnement du métal sous-jacent formant le substrat pour le revêtement se trouve diminuée du même gradient, ce qui induit des gains importants sur le volume d'air de
10 refroidissement nécessaire, la durée de vie de la pièce et la consommation spécifique du moteur à turbine.

Il est connu de recourir à l'utilisation d'une barrière thermique comprenant une couche de céramique à base de zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium, à savoir une zircone yttrée comprenant une teneur
15 molaire d'oxyde d'yttrium entre 4 et 12% (notamment entre 6 et 8%), qui présente un coefficient de dilatation différent du superalliage constituant le substrat et une conductivité thermique assez faible.

Parmi les revêtements utilisés, on citera l'utilisation assez générale d'une couche de céramique à base de zircone partiellement
20 stabilisée à l'oxyde d'yttrium, par exemple $Zr_{0.92}Y_{0.08}O_{1.96}$.

Afin d'assurer l'ancrage de cette couche de céramique, une sous-couche métallique, avec un coefficient de dilatation idéalement proche du substrat, est généralement interposée entre le substrat de la pièce et la couche de céramique. De cette façon, la sous-couche
25 métallique permet tout d'abord de réduire les contraintes dues à la différence entre les coefficients de dilatation thermique de la couche de céramique et du superalliage formant le substrat.

Cette sous-couche assure également l'adhérence entre le substrat de la pièce et la couche de céramique, sachant que l'adhérence
30 entre la sous-couche et le substrat de la pièce se fait par inter-diffusion, et que l'adhérence entre la sous-couche et la couche de céramique se fait par ancrage mécanique et par la propension de la sous-couche à développer à haute température, à l'interface céramique/sous-couche, une couche d'oxyde mince qui assure le contact chimique avec la céramique.

En outre, cette sous-couche métallique assure la protection du superalliage de la pièce contre les phénomènes de corrosion et d'oxydation (la couche de céramique est perméable à l'oxygène).

En particulier, il est connu d'utiliser une sous-couche constituée d'un aluminure de nickel comprenant un métal choisi parmi le platine, le chrome, le palladium, le ruthénium, l'iridium, l'osmium, le rhodium, ou un mélange de ces métaux et/ou un élément réactif choisi parmi le zirconium (Zr), le cérium (Ce), le lanthane (La), le titane (Ti), le tantale (Ta), l'hafnium (Hf), le silicium (Si) et l'yttrium (Y).

Par exemple, on utilise un revêtement de type (Ni,Pt)Al, dans lequel le platine est en insertion dans le réseau du nickel des composés intermétalliques β -NiAl.

Lors de l'élaboration de barrières thermiques, le platine a un double rôle : c'est une barrière de diffusion pour éviter l'interdiffusion de l'aluminium de la couche vers le substrat. De plus, l'aluminure de platine augmente la résistance à la corrosion à haute température et l'adhérence de couches de protection. En fait, les revêtements en aluminures de platine se dégradent vite à 1100°C : il existe des transformations de phases liées à l'inter-diffusion des éléments du revêtement et des substrats.

Cette sous-couche métallique peut dans ce cas être constituée d'un aluminure de nickel modifié platine NiPtAl, selon un procédé comprenant les étapes suivantes: la préparation de la surface de la pièce par décapage chimique et sablage; le dépôt sur la pièce, par électrolyse, d'un revêtement de platine (Pt); le traitement thermique éventuel de l'ensemble pour faire diffuser Pt dans la pièce; le dépôt d'aluminium (Al) par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) ou par dépôt physique en phase vapeur (PVD); le traitement thermique éventuel de l'ensemble pour faire diffuser Pt et Al dans la pièce; la préparation de la surface de la sous-couche métallique formée; et le dépôt par évaporation sous faisceau d'électrons (EB-PVD) d'un revêtement en céramique.

Ainsi, le platine est déposé par voie électrolytique avant le traitement thermochimique d'aluminisation en phase vapeur.

Pour rappel, l'électrodéposition permet de réduire sur une pièce conductrice (la cathode) une entité métallique complexée présente initialement dans la solution grâce au passage d'un courant électrique

entre une anode (électrode siège d'une réaction d'oxydation) et une cathode sur laquelle le dépôt a lieu (et sur laquelle d'autres réactions de réduction peuvent avoir lieu simultanément).

Il existe dans le commerce des solutions de platinage de différentes compositions. Le pH de ces solutions peut être basique, acide ou neutre.

Les composés obtenus au terme de l'extraction du platine sont l'hexachloroplatinate (IV) d'ammonium : $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ ou l'hexachloroplatinate (IV) de potassium : K_2PtCl_6 . Les principaux composés du platine présents dans les bains de platinage sont issus de la transformation de ces composés.

Hormis le degré d'oxydation 0 correspondant au métal, il existe deux autres degrés d'oxydation : +II et +IV, correspondant à des espèces complexes. Selon la nature des ligands en solution susceptibles de former des complexes avec les cations métalliques en solutions, la stabilité et la réactivité du complexe seront différentes.

De nombreuses formulations de bains électrolytiques visant à déposer du platine ont été proposées jusqu'à ce jour et comportent un certain nombre d'espèces chimiques en solution aqueuse, conférant au bain ses propriétés.

Cependant, de nombreux inconvénients persistent. En particulier, les bains électrolytiques proposés ont un coût significatif, notamment du fait du coût des produits utilisés pour les régénérer. De plus, cette possibilité de régénération est limitée et conduit à une durée de vie courte du bain car celui-ci présente des caractéristiques techniques non stables et qui se dégradent avec le vieillissement du bain.

La présente invention a pour objectif de fournir un bain électrolytique pour le dépôt de platine sur un substrat métallique, lequel bain électrolytique présente une amélioration des performances techniques, notamment des paramètres et conditions de dépôt identiques ou quasi-identiques quelle que soit la géométrie de la pièce, une vitesse de dépôt identique ou quasi-identique quel que soit la densité de courant appliquée, une qualité de dépôt conforme au cahier des charges, et une durée de vie améliorée.

A cet effet, selon la présente invention, le procédé de fabrication d'un bain électrolytique est caractérisé en ce qu'il comporte les

étapes suivantes :

- a) on fournit un premier système comportant des ligands et des groupements fonctionnels amines, ledit premier système étant constitué d'une solution aqueuse avec ligand aminé comprenant au moins un composé $X-(NH_2)_n$, avec X appartenant au groupe constitué de (CH_3 , CH_3-CH_2 , $CH_3-(CH_2)_m$), ou NH_3 ou un sel $x^{p-}(NH_4)^+_p$ avec x un radical acide appartenant au groupe constitué de (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} et $H_2PO_4^-$, SO_4^{2-} , HSO_4^- , HSO_4^- et H_2SO_4 , CH_3COO^- , CH_3COOH et CH_3COO^-), ou H_2SO_4 , ou CH_3COOH , n, m et p étant des entiers non nuls,
- 10 b) on fournit un deuxième système formant un système tampon,
- c) on fournit un troisième système fournissant un sel métallique, et constitué d'une solution aqueuse avec platine,
- d) on fournit un quatrième système permettant d'apporter la propriété conductrice au milieu,
- 15 e) On mélange les quatre systèmes, ce par quoi on obtient le dit bain électrolytique.

De cette manière, on comprend que l'on privilégie l'utilisation d'un complexe résultant de la liaison entre un ligand aminé et un sel métallique à base de platine. Notamment, on a choisi un ligand sans chaîne carbonée et une seule fonction amine : NH_3 (ammoniaque) ou d'un sel xNH_4^+ ou d'un $X-NH_2$ ammonium) ou X est choisi soit comme molécule inerte, spectatrice de la réaction principale soit comme molécule interagissant dans les réactions de formulations.

De préférence, on choisit à titre de sel métallique du troisième système des sels de platine de degré d'oxydation IV.

Cette solution présente aussi l'avantage supplémentaire, de permettre, en outre, d'utiliser des sels de Platine de degré d'oxydation IV, beaucoup plus stables que les sels de Platine de degré d'oxydation II.

Globalement, grâce à la solution selon la présente invention, il est possible de fournir un bain électrolytique présentant une durée de vie améliorée pour des propriétés de dépôts satisfaisantes et stables dans le temps.

Egalement, selon l'invention, le premier système, le deuxième système et le quatrième système sont regroupés en une seule solution formant une première solution B.

Avantageusement, la première solution B comporte un sel x^{p-} $(\text{NH}_4)^+_p$ avec $x = \text{HPO}_4$ et $p=2$ et/ou $x = \text{H}_2\text{PO}_4$ et $p=1$.

De préférence, le troisième système forme une deuxième solution A constituée d'une solution aqueuse avec platine, comprenant de la soude (NaOH) et au moins un sel de platine de degré d'oxydation IV.

Dans ce cas, de préférence, que le ratio molaire entre la quantité de soude NaOH et la quantité de sel de platine de degré d'oxydation IV est de 2.

Egalement, selon l'invention, lors de l'étape c), le troisième système forme une deuxième solution A constituée d'une solution aqueuse avec platine, comprenant de la soude (NaOH) et au moins un sel de platine de degré d'oxydation IV, et lors de l'étape e), on réalise les sous-étapes suivantes :

e1) on couvre la première solution B et on porte sa température à 50°C minimum pendant au moins 1H30,

e2) on mélange la deuxième solution A avec la première solution B pour former un bain électrolytique qui comporte un complexe de platine aminé,

Selon un mode de mise en œuvre préféré, après l'étape e), on réalise une étape f) au cours de laquelle on chauffe ledit bain électrolytique à une température comprise entre 80°C et 97°C pendant au moins deux heures,

puis on réalise une étape g) au cours de laquelle on réalise l'électrodéposition d'un dépôt de platine sur substrat métallique avec ledit bain électrolytique.

Par ailleurs, selon l'invention, lors de la sous-étape e2), on ajoute la deuxième solution A dans la première solution B.

Dans ce cas, avantageusement, préalablement à la sous-étape e2), on porte la première solution B à une température de 60°C.

De préférence, ledit sel de platine de degré d'oxydation IV est défini par Y_2PtM_6 avec $\text{Y} = \text{NH}_4^+$, H^+ ou K^+ , et $\text{M} = \text{Cl}^-$ ou OH^- .

Avantageusement, dans la deuxième solution A ledit sel de platine de degré d'oxydation IV est de l'hexachloroplatinate de diammonium de formule $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$.

Avantageusement, dans le premier système, ledit composé aminé $x^p(\text{NH}_4)^+_p$ comporte du diammonium hydrogénophosphate $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ et/ou de l'ammonium dihydrogénophosphate $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

Selon une formulation préférentielle, le premier système
5 comporte du diammonium hydrogénophosphate $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ et de l'ammonium dihydrogénophosphate $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ avec un ratio molaire de 2 entre la quantité d'ammonium dihydrogénophosphate $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ et la quantité de diammonium hydrogénophosphate $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

L'une ou l'autre ou plusieurs des dispositions suivantes est/sont
10 en outre de préférence adoptée(s) :

- la première solution B fournie à l'étape a) est obtenue avec de l'eau présentant une température de l'ordre de 30°C,

- la deuxième solution A fournie à l'étape c) est obtenue avec de l'eau présentant une température de l'ordre de 45°C,

- lors de l'étape b), on porte la température de la première solution B à 50°C minimum pendant au moins 3H30,

- lors de l'étape d), on chauffe ledit bain électrolytique à une température d'au moins 80°C pendant au moins trois heures (par exemple à 85°C pendant 3 heures).

20 La présente invention porte également sur un procédé de fabrication d'une sous-couche métallique à base de platine, à partir du bain électrolytique obtenu selon le procédé de fabrication qui vient d'être présenté, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

- f) On fournit un substrat métallique, notamment un substrat en
25 superalliage,

- g) on chauffe le dit bain électrolytique, et

- h) On réalise l'électrodéposition d'un dépôt de platine sur ledit substrat métallique avec ledit bain électrolytique.

30 La présente invention porte aussi sur un ensemble de solutions pour la fabrication d'un bain électrolytique pour la réalisation d'une sous-couche métallique à base de platine sur un substrat métallique, caractérisé en ce qu'il comporte :

- une première solution B constituée d'une solution aqueuse avec ligand aminé, comprenant au moins un composé $\text{X}-(\text{NH}_2)_n$, avec X appartenant
35 au groupe constitué de $(\text{CH}_3, \text{CH}_3-\text{CH}_2, \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_m)$, ou NH_3 ou un sel $x^p(\text{NH}_4)^+_p$ présentant une seule ou plusieurs fonctions amine et avec x un

radical acide appartenant au groupe constitué de (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} et H_2PO_4^- , SO_4^{2-} , HSO_4^- , HSO_4^- et H_2SO_4 , CH_3COO^- , CH_3COOH , CH_3COOH et CH_3COO^-), ou H_2SO_4 , ou CH_3COOH , n, m et p étant des entiers non nuls, et

- 5 - une deuxième solution A constituée d'une solution aqueuse avec platine, comprenant de la soude (NaOH) et au moins un sel de platine de degré d'oxydation IV.

De préférence, dans la deuxième solution A ledit sel de platine de degré d'oxydation IV est défini par Y_2PtM_6 avec $\text{Y} = \text{NH}_4^+$, H^+ ou K^+ , et
10 $\text{M} = \text{Cl}^-$ ou OH^- .

Avantageusement, ledit sel de platine de degré d'oxydation IV est de l'hexachloroplatinate de diammonium de formule $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$.

De préférence, le ratio molaire entre la quantité de soude NaOH et la quantité de sel de platine de degré d'oxydation IV est de 2.

- 15 Selon un mode de mise en oeuvre préférentiel, dans la première solution B, ledit composé aminé $\text{x}^{\text{D-}}(\text{NH}_4)^+_{\text{p}}$ comporte du diammonium hydrogénophosphate $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ et/ou de l'ammonium dihydrogénophosphate $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

Dans une variante préférentielle, la première solution B,
20 comporte du diammonium hydrogénophosphate $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ et de l'ammonium dihydrogénophosphate $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ avec un ratio molaire de 2 entre la quantité d'ammonium dihydrogénophosphate $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ et la quantité de diammonium hydrogénophosphate $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

Enfin l'invention porte également sur le bain électrolytique
25 résultant du procédé de fabrication selon l'invention. Un tel bain électrolytique pour la réalisation d'une sous-couche métallique à base de platine sur un substrat en superalliage, est caractérisé en ce qu'il comporte un complexe de platine aminé de la longueur d'onde d'une liaison Pt-NH_3 ou Pt-NH_2 et une solution tampon

- 30 D'autres avantages et caractéristiques de l'invention ressortiront à la lecture de la description suivante faite à titre d'exemple et en référence aux dessins annexés dans lesquels :

- les figures 1A à 1I, 2A et 2B représentent différentes courbes montrant les caractéristiques et le comportement de différents
35 bains électrolytiques fabriqués selon la méthode de fabrication de l'invention.

Un bain électrolytique permet de déposer le platine selon une voie qui est particulièrement écologique et économique (temps court de réalisation, réalisation sous pression atmosphérique évitant les matériels de mise sous vide) par rapport à des techniques de dépôt en phase
5 vapeur ou de projection thermique.

En outre, la mise en œuvre de cette méthode de dépôt est compatible avec des pièces percées : la géométrie des lignes de courant empêchant tout dépôt significatif dans les trous, en particulier des trous de refroidissement de petite taille qui ne sont ainsi pas obstrués.

10 Egalement, il faut noter que l'emploi d'une telle méthode évite le recours à des produits chimiques dangereux ainsi que la production de déchets toxiques.

EXEMPLE 1

15 Dans cet exemple, la formulation de bain est réalisée à partir de quatre ingrédients répartis entre deux solutions distinctes, A et B, chauffées et agitées séparément afin de faire réagir les ingrédients entre eux au sein de chaque solution, avant de mélanger entre elles les deux solutions A et B.

20 Le mélange entre les deux solutions A et B est ensuite lui-même chauffé et agité. Une fois le temps de chauffe du mélange A+B respecté, le bain d'électrodéposition de platine est prêt à l'emploi pour la réalisation de l'électrodéposition.

En particulier, la solution A comprend, entre autres, le ou les
25 sels de platine, et la solution B est la solution comprenant, entre autres, les ligands (on rappelle qu'un ligand est une entité chimique, ionique ou moléculaire, portant des fonctions chimiques lui permettant de se lier à une ou plusieurs entités métalliques, généralement un cation, l'association d'une entité métallique avec un ou plusieurs ligands formant
30 un édifice soluble en solution appelé complexe).

Pour fabriquer un litre de bain électrolytique à 8g/litre de platine, on procède de la façon suivante :

- préparation de la solution B : dans 300 ml d'eau
distillée (< 500Ω) à 30°C, mettre 44,0 g de diammonium
35 hydrogénophosphate de formule chimique $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (soit 0.33 mole) et 75,0 g d'ammonium dihydrogénophosphate de formule chimique

$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (soit 0.65 mole). Le ratio molaire entre la quantité d'ammonium dihydrogénophosphate et la quantité de diammonium hydrogénophosphate est de 2. Une fois les sels dissous, couvrir la solution et la porter à 50°C pendant 4h 30.

5 - Préparation de la solution A : dans 300 ml d'eau distillée à 45°C, mettre 5g de soude de formule chimique NaOH (soit 0,080 mole) et 18,3 g de sel de platine hexachloroplatinate de diammonium de formule $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ (soit 0,040 mole). Le ratio molaire entre la quantité de soude et de sel d'hexachloroplatinate de
10 diammonium est de 2. Laisser dissoudre les sels de platine au sein de la solution A ;

 - Une fois la solution B prête et chaude, la solution A est préparée et est ajoutée dans la solution B préalablement portée à 60°C.

15 - Pour finir, le mélange A+B (dont le pH est au préalable ajusté à 6.3 par ajout d'une solution basique telle que, par exemple, de la soude, de la potasse, du triphosphate de sodium) est portée à 85°C pendant 3 heures. Toutes les solutions sont couvertes pendant les étapes de chauffe.

20 Plus généralement avec cette solution B comportant du diammonium hydrogénophosphate de formule chimique $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ et de l'ammonium dihydrogénophosphate de formule chimique $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, on fixe le pH du mélange de solutions A+B entre 6 et 10 et de préférence entre 6 et 7.

25 Dans le cadre de cette formulation, et afin d'identifier les meilleures conditions opératoires pour la réalisation de l'électrodéposition de platine, un plan d'expérience avec 9 bains a été mené, où les températures de chauffe et les temps de chauffe de la solution B puis du mélange A+B sont différents et mentionnés dans le tableau 1 qui suit,
30 l'essai 2 correspondant à la recette détaillée qui précède :

5

10

N° essai	T° chauffe B (°C)	Tps chauffe B (h)	T° chauffe AB (°C)	Tps chauffe AB (h)
1	50°C	1h30	50°C	1h
2	50°C	4h30	85°C	3h
3	50°C	8h	95°C	8h
4	85°C	1h30	85°C	8h
5	85°C	4h30	95°C	1h
6	85°C	8h	50°C	3h
7	95°C	1h30	95°C	3h
8	95°C	4h30	50°C	8h
9	95°C	8h	85°C	1h

Tableau 1

Pour chaque bain formulé, des pions sont revêtus de platine à différentes intensités. Chaque pion est pesé avant et après dépôt.

Grâce à la prise de masse, on peut ainsi déterminer :

- La vitesse de dépôt (g/h/dm²) pour chaque intensité
- Le plateau du bain
- L'intensité de début de plateau
- La vitesse moyenne du plateau
- L'écart-type du plateau
- L'écart entre la vitesse minimale et maximale obtenue sur le plateau.

Les trois tableaux 2-1 à 2-3 ci-dessous présentent les résultats obtenus avec les 3 bains donnant les meilleurs résultats à l'issue du plan d'expérience.

	Paramètres d'expérience				
	T° chauffe B (°C)	Temps chauffe B (h)	T° chauffe AB (°C)	Temps chauffe AB (h)	Couleur bain après chauffe
Essai 2	50°C	4h30	85°C	3h	Limpide
Essai 4	85°C	1h30	85°C	8h	Limpide
Essai 7	95°C	1h30	95°C	3h	Limpide

Tableau 2-1

	Vitesse de dépôt (g/h/dm ²)					
	8A	1A	4A	16A	24A	8A
Essai 2	2,4455	0,8164	1,9618	2,2618	2,2564	1,6127
Essai 4	2,0782	0,1727	1,4982	2,0236	2,2891	1,4945
Essai 7	2,0509	0,6782	1,5600	2,1164	1,9073	1,5109

Tableau 2-2

		Caractéristiques plateau			
	Couleur bain après électrolyse	Début du plateau	Vitesse moyenne du plateau (g/h/dm ²)	Ecart type plateau	Ecart Vmin/Vmax du plateau
Essai 2	Limpide	4A	2,0232	0,27	0,65
Essai 4	Trouble	4A	1,8264	0,34	0,79
Essai 7	Trouble	4A	1,7736	0,25	0,61

5

Tableau 2-3

Par ailleurs, le bain de l'essai 2 offre les avantages suivants :

- C'est un bain dont la grande répétabilité a été constatée, et qui par rapport à un bain de référence, la vitesse moyenne de dépôt est importante pour un bain neuf (Figure 1.A), et reste suffisamment importante lors du fonctionnement (Figure 1.A). Le bain de l'essai 2 est en effet répétable car les courbes de la vitesse moyenne et de la dispersion des fabrications 1 et 2 sont superposables, ce qui montre bien l'extrême réproductibilité de la fabrication. A contrario, on peut distinguer les courbes de la fabrication 1 et 2 pour le Bain de l'essai 7 et encore plus pour le bain de l'essai 4, qui, lui, est moins répétable, ce pourquoi le bain 4 n'est pas privilégié.

20

Par ailleurs, le bain de l'essai 2 présente une bonne dispersion du plateau (Figure 1.B), étant rappelé que la présence d'un « plateau » correspond au fait d'obtenir une vitesse de dépôt identique quelle que soit la densité de courant appliquée et quelle que soit la géométrie de la pièce traitée. En effet, à chaque fabrication, deux plateaux ont été réalisés. Un plateau est l'étude de la prise de masse en fonction de la densité de courant appliqué. Dans les fabrications maisons, la dispersion diminue au plus on effectue d'électrolyse dans le bain. Ceci n'est pas le cas dans le bain de référence où, plus on réalise d'électrolyses plus le bain disperse.

10

Egalement, on relève que le bain de l'essai 2 présente peu de perte en platine au cours du temps (Figure 1 C) et que l'efficacité moyenne (Figure 2A) et la vitesse (Figure 2B) du bain est quasi identique après trois régénérations successives. Concernant les pertes de platine, nous rencontrons avec le bain de référence de nombreuses pertes platine, principalement sous la forme d'un précipité solide de platine au niveau du fond de la cuve. De plus, pour le bain de référence, plus le bain subit d'électrolyse et plus il a tendance à former des précipités en fond de cuve. En revanche, on observe pour les bains selon l'invention que les pertes en platine sont moindres et surtout constantes dans le temps (constantes avec les électrolyses). De plus, le bain de l'essai 2 est celui qui présente moins de pertes de platine donc le bain de l'essai 2 est plus rentable du point de vue économique.

25

Globalement, comme il ressort des courbes des Fig 1.D à 1.F et 1.G à 1.I, les bains des essais 4 et 7 offrent des résultats assez analogues à ceux de l'essai 2.

Par ailleurs, comme il ressort des figures 2.A et 2.B, le bain électrolytique de l'essai 2 donne des résultats stables dans le temps, en termes de vitesse de dépôts, et ce après plusieurs régénérations du bain : la vitesse de dépôt est quasi-inchangée entre la première et la troisième régénération.

35

Pour régénérer un bain, on rajoute des sels de Platine au sein du bain afin de rehausser sa teneur en Platine. Une fois l'ajout des sels effectué, le bain est laissé sous agitation à 65°C pendant 12 à 24 heures afin que l'intégralité des sels soit dissoute dans le bain.

5

EXEMPLE 2

La fabrication du bain électrolytique est analogue à celui de la recette de l'exemple 1, hormis sur les point suivants.

La solution B comporte de l'hydrogénosulfate d'ammonium de
10 formule chimique $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ d'une quantité de 43,5g et le sulfate de
diammonium de formule chimique NH_4HSO_4 d'une quantité de 76g et de
l'eau. Le tout est porté à 50°C pendant 4h30.

On fixe le pH du mélange de solutions A+B entre 1 et 5.

15

EXEMPLE 3

La fabrication du bain électrolytique est analogue à celui de la recette de l'exemple 1, hormis sur les point suivants.

La solution B comporte de l'acétate d'ammonium de formule
chimique $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ d'une quantité de 102,4g et de l'acide acétique de
20 formule chimique CH_3COOH d'une quantité de 39,6g.

Le tout est porté à 50°C pendant 4h30.

On fixe le pH du mélange de solutions A+B entre 1 et 5.

Selon l'invention, de préférence, le ligand est choisi parmi
25 les polyamines aliphatiques de 3 à 20 atomes de carbone à chaîne
carbonée linéaire ou ramifiée.

Avantageusement, le ligand est choisi parmi les
polyamines primaires telles que les diaminopropanes comme le 1,3-
diaminopropane et le 1,2-diaminopropane, la diéthylènetriamine, le 1,4-
30 diaminobutane, le 1,6-diaminohexane ; les polyamines secondaires telles
que la N,N' diméthyl-1,3-propanediamine ; et les polyamines tertiaires
telles que la N, N, N', N' tétraméthyléthylènediamine. Les ligands
préférentiellement choisis sont les diaminopropanes.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un bain électrolytique pour la réalisation d'une sous-couche métallique à base de platine sur un substrat métallique, comportant les étapes suivantes :

- 5 a) on fournit un premier système comportant des ligands et des groupements fonctionnels amines, ledit premier système étant constitué d'une solution aqueuse avec ligand aminé comprenant au moins un composé $X-(NH_2)_n$, avec X appartenant au groupe constitué de $(CH_3, CH_3-CH_2, CH_3-(CH_2)_m)$, ou NH_3 ou un sel x^{p-} $(NH_4)^+_p$ avec x un radical acide appartenant au groupe constitué de $(PO_4^{3-}, HPO_4^{2-}, H_2PO_4^-, HPO_4^{2-}$ et $H_2PO_4^-, SO_4^{2-}, HSO_4^-, HSO_4^-$ et $H_2SO_4, CH_3COO^-, CH_3COOH$ et $CH_3COO^-)$, ou H_2SO_4 , ou CH_3COOH , n, m et p étant des entiers non nuls,
- 10 b) on fournit un deuxième système formant un système tampon,
- 15 c) on fournit un troisième système fournissant un sel métallique, et constitué d'une solution aqueuse avec platine,
- d) on fournit un quatrième système permettant d'apporter la propriété conductrice au milieu,
- 20 e) on mélange les quatre systèmes, ce par quoi on obtient le dit bain électrolytique, caractérisé en ce que le premier système, le deuxième système et le quatrième système sont regroupés en une seule solution formant une première solution B, en ce que lors de l'étape c), le troisième système forme une deuxième solution A constituée d'une solution aqueuse avec platine, comprenant de la soude (NaOH) et au moins un sel de platine de degré d'oxydation IV et en ce que lors de l'étape e), on réalise les sous-étapes suivantes :
- 25 e1) on couvre la première solution B et on porte sa température à 50°C minimum pendant au moins 1H30,
- 30 e2) on ajoute la deuxième solution A dans la première solution B et on mélange la deuxième solution A avec la première solution B pour former un bain électrolytique qui comporte un complexe de platine aminé.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la première solution B comporte un sel $x^{p-}(\text{NH}_4)^+_p$ avec $x = \text{HPO}_4^{2-}$ et $p=2$ et/ou $x = \text{H}_2\text{PO}_4^-$ et $p=1$.

5 3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le troisième système forme une deuxième solution A constituée d'une solution aqueuse avec platine, comprenant de la soude (NaOH) et au moins un sel de platine de degré d'oxydation IV.

10 4. Procédé de fabrication selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'après l'étape e), on réalise une étape f) au cours de laquelle on chauffe ledit bain électrolytique à une température comprise entre 80°C et 97°C pendant au moins deux heures,

puis on réalise une étape g) au cours de laquelle on réalise l'électrodéposition d'un dépôt de platine sur substrat métallique avec ledit bain électrolytique.

15 5. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que préalablement à la sous-étape e2), on porte la première solution B à une température de 60°C.

20 6. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que ledit sel de platine de degré d'oxydation IV est défini par Y_2PtM_6 avec $\text{Y} = \text{NH}_4^+$, H^+ ou K^+ , et $\text{M} = \text{Clou OH}^-$.

7. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que dans la deuxième solution A ledit sel de platine de degré d'oxydation IV est de l'hexachloroplatinate de diammonium de formule $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$.

25 8. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le ratio molaire entre la quantité de soude NaOH et la quantité de sel de platine de degré d'oxydation IV est de 2.

30 9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que dans le premier système, ledit composé aminé $x^{p-}(\text{NH}_4)^+_p$ comporte du diammonium hydrogénophosphate $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ et/ou de l'ammonium dihydrogénophosphate $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

10. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le premier système comporte du diammonium hydrogénophosphate $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ et de l'ammonium dihydrogénophosphate $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ avec un

ratio molaire de 2 entre la quantité d'ammonium dihydrogénophosphate $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ et la quantité de diammonium hydrogénophosphate $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

1/4

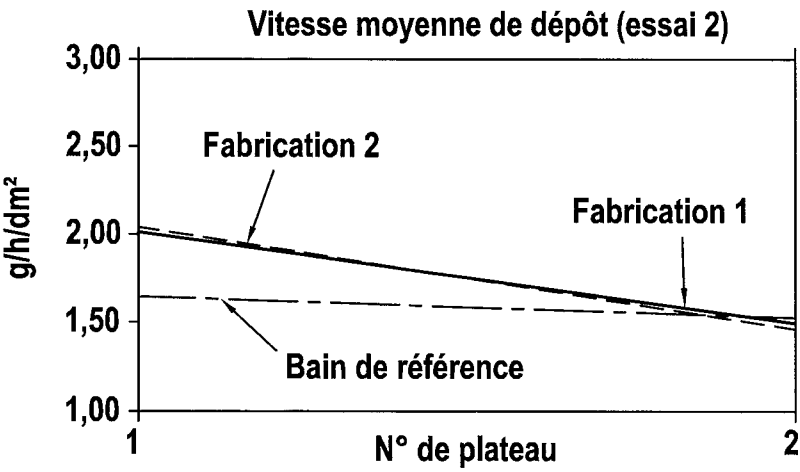


FIG.1A

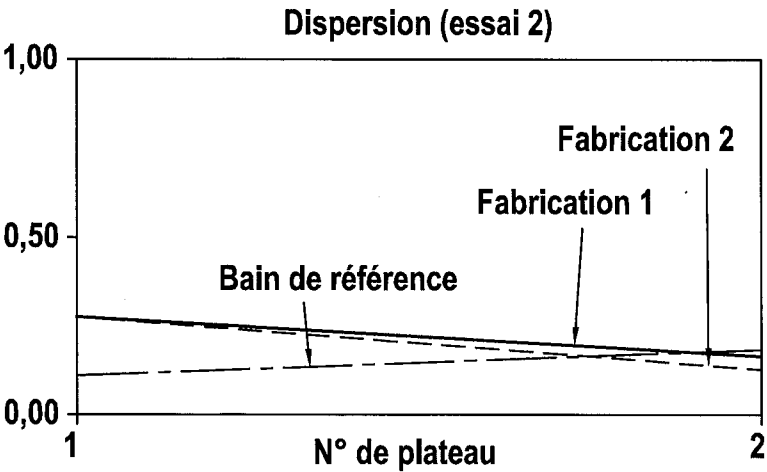


FIG.1B

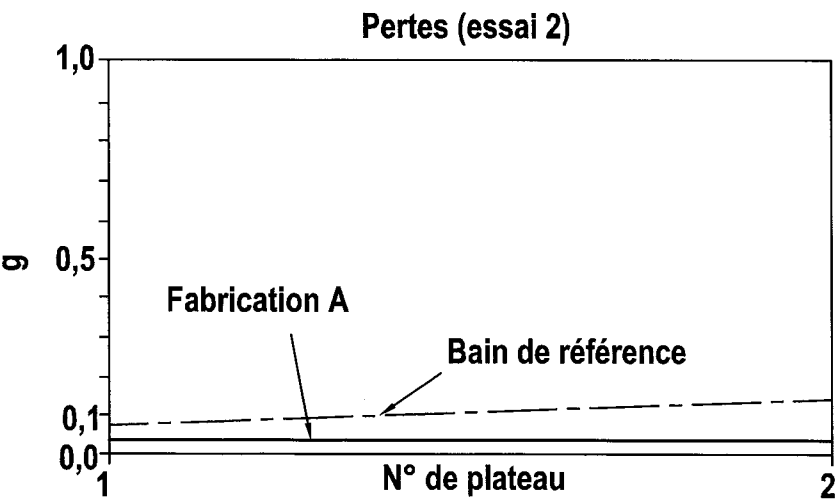


FIG.1C

2/4

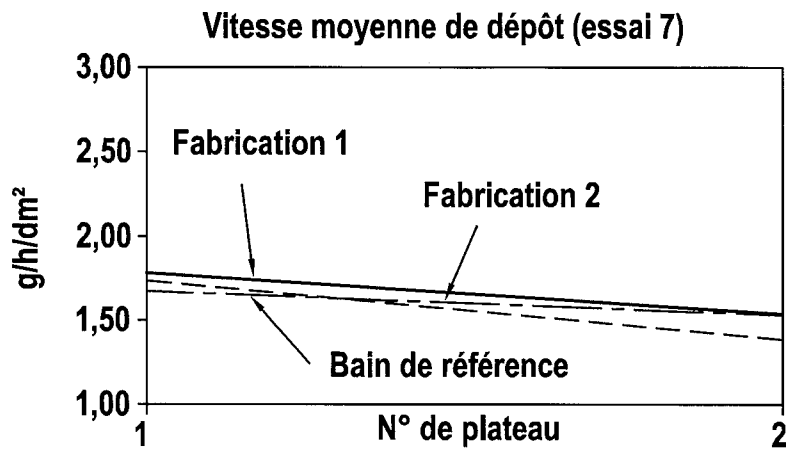


FIG.1D

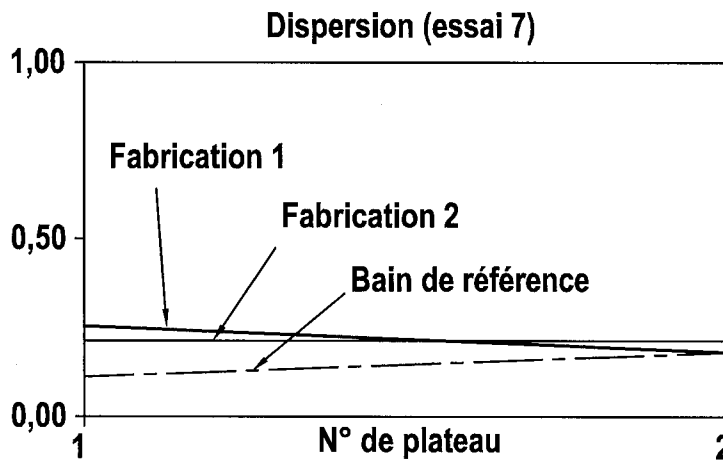


FIG.1E

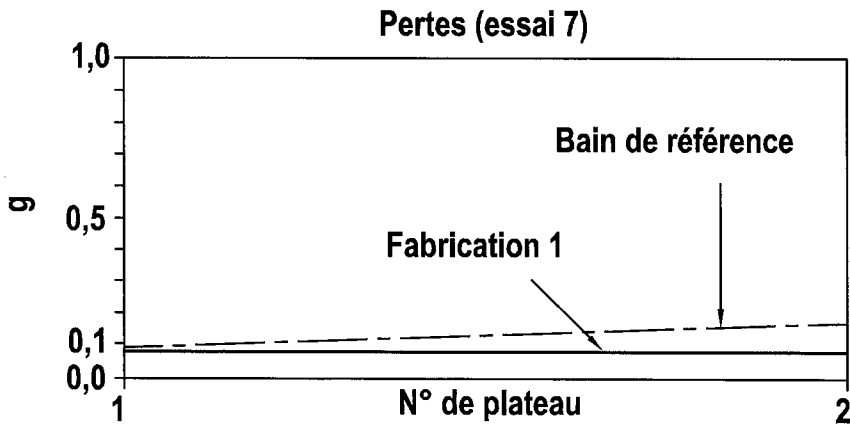


FIG.1F

3/4

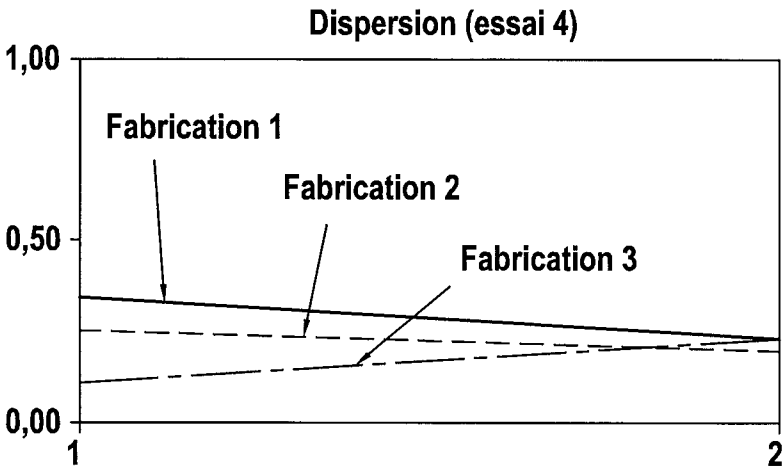


FIG.1G

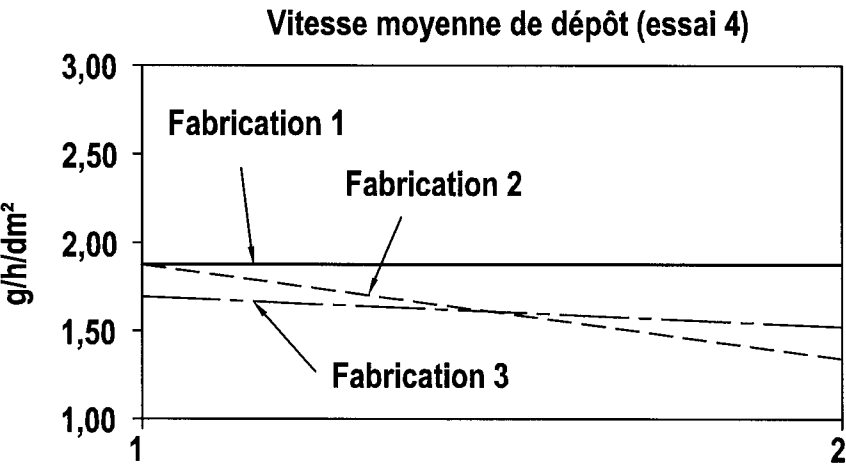


FIG.1H

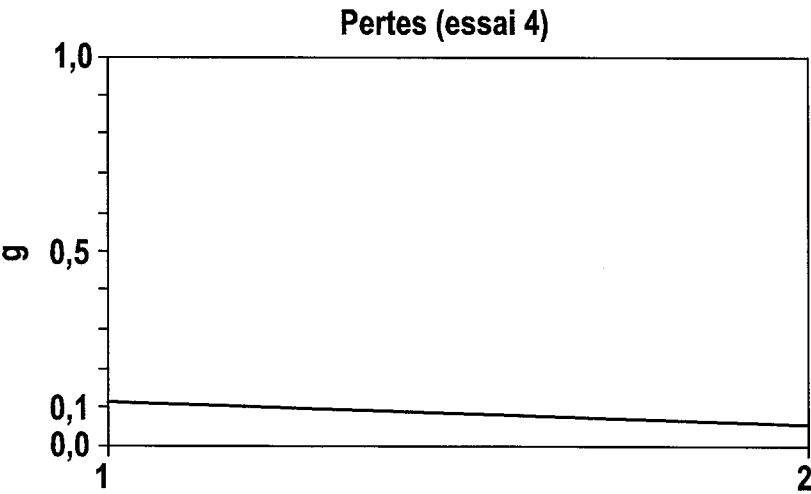


FIG.1I

4/4

Efficacité obtenue pour essai 2 + régénérations(R1,R2,R3)

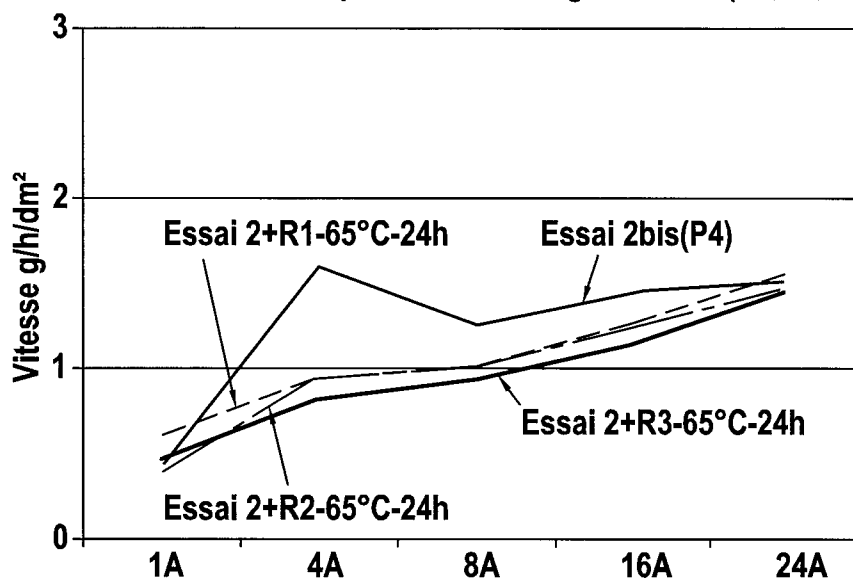


FIG.2A

Evolution de la vitesse moyenne essai 2 + régénérations(R1,R2,R3)

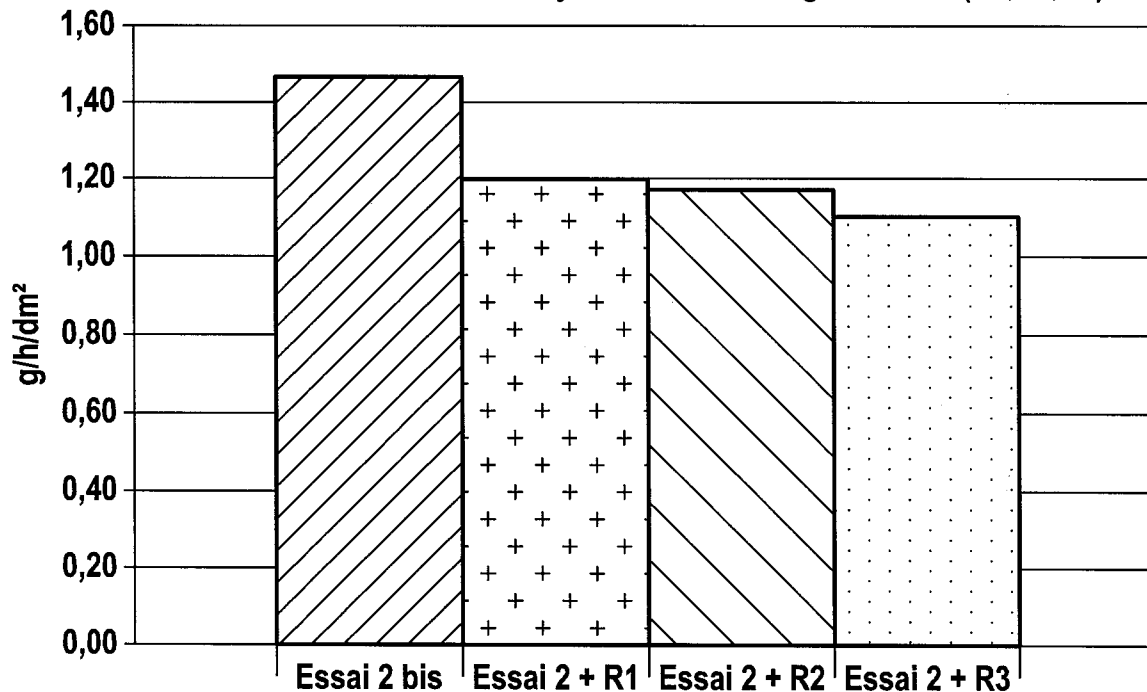


FIG.2B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2013/050855

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C25D3/50 C25D3/52
 ADD. C25D5/34

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)
 C25D

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 2 351 089 A (HONG KONG PRODUCTIVITY COUNCIL [HK]) 20 December 2000 (2000-12-20) abstract page 2, paragraph 2 - page 3, paragraph 2 examples 2,3,7,8,10,11 -----	1-10
A	EP 0 465 073 A1 (ELECTROPLATING ENG [JP]) 8 January 1992 (1992-01-08) page 2, lines 32-52 pages 8,9; examples 5,6,10,11 -----	1-10
A	US 4 427 502 A (ABYS JOSEPH A [US]) 24 January 1984 (1984-01-24) abstract column 2, lines 34-57 column 3, lines 38-48 column 4, lines 1-22 column 4, line 54 - column 5, line 32 -----	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family 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 application or patent 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

21 June 2013

Date of mailing of the international search report

08/07/2013

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Haering, Christian

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2013/050855

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2351089	A	20-12-2000	CN 1283711 A 14-02-2001
			GB 2351089 A 20-12-2000
			HK 1025874 A2 20-10-2000
			HK 1029815 A1 14-12-2001

EP 0465073	A1	08-01-1992	AU 648316 B2 21-04-1994
			AU 670380 B2 11-07-1996
			AU 6759294 A 22-09-1994
			AU 7849791 A 02-01-1992
			DE 69125063 D1 17-04-1997
			DE 69125063 T2 11-12-1997
			EP 0465073 A1 08-01-1992
			HK 1000172 A1 16-01-1998
			IL 98550 A 23-07-1996
			US 5310475 A 10-05-1994
			US 5549738 A 27-08-1996

US 4427502	A	24-01-1984	NONE

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2013/050855

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C25D3/50 C25D3/52
ADD. C25D5/34

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)
C25D

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)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	GB 2 351 089 A (HONG KONG PRODUCTIVITY COUNCIL [HK]) 20 décembre 2000 (2000-12-20) abrégé page 2, alinéa 2 - page 3, alinéa 2 exemples 2,3,7,8,10,11 -----	1-10
A	EP 0 465 073 A1 (ELECTROPLATING ENG [JP]) 8 janvier 1992 (1992-01-08) page 2, ligne 32-52 pages 8,9; exemples 5,6,10,11 -----	1-10
A	US 4 427 502 A (ABYS JOSEPH A [US]) 24 janvier 1984 (1984-01-24) abrégé colonne 2, ligne 34-57 colonne 3, ligne 38-48 colonne 4, ligne 1-22 colonne 4, ligne 54 - colonne 5, ligne 32 -----	1-10



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

21 juin 2013

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

08/07/2013

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,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Haering, Christian

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2013/050855

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB 2351089	A	20-12-2000	CN 1283711 A	14-02-2001
			GB 2351089 A	20-12-2000
			HK 1025874 A2	20-10-2000
			HK 1029815 A1	14-12-2001

EP 0465073	A1	08-01-1992	AU 648316 B2	21-04-1994
			AU 670380 B2	11-07-1996
			AU 6759294 A	22-09-1994
			AU 7849791 A	02-01-1992
			DE 69125063 D1	17-04-1997
			DE 69125063 T2	11-12-1997
			EP 0465073 A1	08-01-1992
			HK 1000172 A1	16-01-1998
			IL 98550 A	23-07-1996
			US 5310475 A	10-05-1994
			US 5549738 A	27-08-1996

US 4427502	A	24-01-1984	AUCUN	
