

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 06.11.12.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 09.05.14 Bulletin 14/19.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥③ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : SEB SA Société anonyme — FR.

⑦② Inventeur(s) : ALLEMAND SIMON et TUFFE STE-
PHANE.

⑦③ Titulaire(s) : SEB SA Société anonyme.

⑦④ Mandataire(s) : NOVAGRAAF TECHNOLOGIES.

⑤④ SEMELLE DE FER A REPASSER COMPRENANT UN REVETEMENT DE PROTECTION EN CERAMIQUE NON
OXYDE OU AU MOINS PARTIELLEMENT NON OXYDE.

⑤⑦ La présente invention a pour objet une semelle de fer
à repasser comprenant un support présentant une surface
de repassage, ladite surface de repassage étant revêtue
d'un revêtement de protection.

Selon l'invention, le revêtement de protection comprend
au moins un film mince continu de céramique non oxyde ou
au moins partiellement non oxyde dérivée de polymère, le
film mince formant la surface de repassage.

La présente invention a également pour objet un procé-
dé pour recouvrir la surface de repassage d'une semelle de
fer à repasser.



**Semelle de fer à repasser comprenant un revêtement de
protection en céramique non oxyde ou au moins partiellement
non oxyde**

5 La présente invention concerne de manière générale des
semelles de fer à repasser dont la surface de repassage est
munie d'un revêtement de protection au moins partiellement non
oxyde, peu sensibles aux chocs et à l'écaillage, tout en
présentant de bonnes propriétés de glisse. La présente
10 invention concerne également un procédé pour recouvrir la
surface de repassage d'une semelle de fer à repasser.

De manière générale, les semelles de fer à repasser sont
soit en aluminium (ou alliage d'aluminium), pouvant ou non
être munies d'un revêtement de protection en émail, soit en
15 acier inoxydable.

Il est connu de l'homme du métier de revêtir des
semelles de fer à repasser d'un revêtement d'émail pour en
améliorer les propriétés de glisse et de résistance à
l'abrasion. Toutefois, de telles semelles revêtues présentent
20 l'inconvénient d'être sensibles aux chocs, ainsi qu'à
l'écaillage.

Par ailleurs, les semelles de fer à repasser en acier
inoxydable sont plus résistantes aux chocs et ne sont pas
concernées par l'écaillage. Mais ces semelles présentent des
25 propriétés de glisse et de résistance à la rayure et à la
microrayure moins bonnes que celles des semelles en
aluminium revêtues d'émail.

L'un des objectifs de la présente invention est de
proposer une semelle de fer à repasser qui soit peu sensible
30 aux chocs et à l'écaillage, tout en présentant de bonnes
propriétés de glisse et de résistance à la rayure et à la
microrayure.

A cette fin, la demanderesse a mis au point un procédé
de réalisation d'un revêtement céramique au moins
35 partiellement non oxyde sur une semelle de fer à repasser par
voie polymère précéramique (généralement désignée par
l'acronyme anglais PDCs pour « *Polymer Derived Ceramics* »). Un
tel revêtement présente, outre les propriétés précitées de

glisse, de résistance à la rayure et à la microrayure et de faible sensibilité aux chocs et à l'écaillage, de pouvoir être réalisé sans engendrer des coûts de fabrication élevés.

Par matériau céramique au moins partiellement non oxyde, on entend, au sens de la présente invention, un matériau céramique comportant une portion non oxyde représentant au moins 25% en pourcentage atomique du revêtement.

A titre d'exemple de matériau complètement oxyde, on peut par exemple citer la silice SiO_2 .

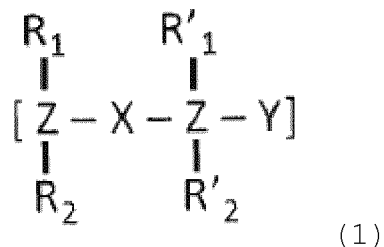
A titre d'exemple de matériau au moins partiellement non oxyde et conforme à la présente invention, on peut par exemple citer l'oxycarbure de silicium SiCO .

Plus particulièrement, la présente invention a pour objet une semelle de fer à repasser comprenant un support présentant une surface de repassage, ladite surface de repassage étant revêtue d'un revêtement de protection.

Selon l'invention, le revêtement de protection comprend au moins un film mince continu de céramique non oxyde ou au moins partiellement non oxyde dérivée de polymère, le film mince formant la surface de repassage.

La semelle de fer à repasser selon l'invention munie d'un tel revêtement présente de bonnes propriétés de glisse sur textiles, alliées à une bonne résistance mécanique.

De manière avantageuse, la céramique non oxyde ou au moins non partiellement oxyde du revêtement antiadhésif selon l'invention est obtenue à partir d'au moins un polymère précéramique répondant à la formule générale (1) :



avec :

- X désignant un élément choisi parmi O, B, N ou C,
- Y désignant un élément choisi parmi B, N, C, C=C, et =C=N,

- Z désignant un élément métallique choisi parmi les métaux de transition, le silicium et l'aluminium,
- R_1 , R'_1 , R_2 , R'_2 désigne H ou une chaîne hydrocarbonée de type alkyle, phényle, acyle ou aralkyle.

5 Un tel polymère précéramique subit, après sa mise en forme sur le substrat (en l'occurrence par dépôt suivant différentes techniques telles que la centrifugation ou « *spin-coating* », la pulvérisation ou le trempage), une étape de traitement thermique pour céramiser le prépolymère, c'est-à-dire pour
10 transformer le prépolymère précéramique en un revêtement céramique.

 La céramisation du prépolymère de formule (1) permet d'élaborer des revêtements non oxyde ou au moins partiellement non oxyde de pureté très élevée et présentant une distribution
15 homogène des éléments même à l'échelle atomique. A partir d'un tel prépolymère, il est possible d'obtenir des revêtements avec une grande diversité de composition chimique : il est ainsi possible de réaliser des revêtements en nitrure, borure ou carbure de métaux de transition, de silicium, d'aluminium.
20 Des combinaisons de ces différents systèmes sont également réalisables (ex : SiBN, SiBCN, SiCO, SiBO, SiBOC, ...).

 De manière avantageuse, le film mince continu de céramique non oxyde ou au moins partiellement non oxyde présente une épaisseur comprise entre 0,5 et 50 μm , et de préférence entre 5
25 et 20 μm .

 La voie prépolymère céramique utilisée dans le cadre de la présente invention permet de déposer des épaisseurs de revêtement importantes et avec des temps de cycle assez courts (notamment nettement plus courts que par un procédé équivalent
30 telle que la voie PVD, par laquelle on peut déposer on peut déposer, avec des temps de cycle raisonnables et industriellement réalistes, des épaisseurs de revêtement d'au plus 5 μm).

 A titre de support utilisable pour réaliser la semelle de
35 fer à repasser selon l'invention, on utilisera avantageusement un support de semelle de fer à repasser en aluminium ou en acier inoxydable.

De manière avantageuse, le revêtement de protection de la semelle selon l'invention peut en outre comporter au moins une sous-couche de céramique non oxyde ou au moins partiellement non oxyde sous le film mince de céramique.

5 De manière avantageuse, l'un au moins de la sous-couche et dudit film mince peut comprendre au moins une charge et/ou au moins un pigment.

A titre de charges utilisables dans le cadre de la présente invention (soit dans la sous-couche, soit dans le
10 film), on peut notamment citer les particules d' Al_2O_3 , de SiC , de Si_3N_4 , de B_4C , de TiC , TiB_2 , CrB_2 , ZrB_2 et leurs mélanges.

De manière avantageuse, la charge est présente à raison d'au plus 50% en masse par rapport à la masse totale de la sous-couche ou du film.

15 La présence de charges dans la sous-couche et/ou dans le film mince amène des avantages multiples : elle permet d'augmenter la résistance à la rayure et à la microrayure, et d'améliorer davantage les propriétés de glisse du revêtement de protection sur le textile.

20 La possibilité d'incorporer des pigments dans le revêtement de protection permet quant à elle d'en modifier la coloration.

L'épaisseur du revêtement de protection dépend de la nature chimique du film mince, mais également du taux de
25 charges incorporées.

La présente invention a également pour objet un procédé pour recouvrir la surface de repassage d'une semelle de fer à repasser, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

30 a) une étape de fourniture ou de réalisation d'une semelle de fer à repasser ;

b) une étape de préparation d'un polymère précéramique à partir d'un précurseur moléculaire dudit polymère comprenant la mise en suspension dudit précurseur moléculaire dans un
35 fluide, ce fluide pouvant être un solvant organique ou de l'eau, puis sa polymérisation pour obtenir une composition de polymère précéramique ;

c) une étape d'application, sur la surface de repassage

d'une semelle de fer à repasser, d'au moins une couche de ladite composition de polymère précéramique ;

d) optionnellement une étape de séchage, et

e) une étape de traitement thermique pour céramiser ledit polymère précéramique et former ainsi un film mince de céramique non oxyde dérivée de polymère, qui recouvre la surface de repassage.

Le support est tel que défini précédemment.

Le polymère précéramique est également tel que défini précédemment et répond à la formule générale (1) définie plus haut. Il est obtenu lors de l'étape b) du procédé de l'invention à partir d'un précurseur moléculaire du polymère, qui est choisi en fonction de la composition chimique de la céramique finale souhaitée.

Ainsi, si l'on souhaite réaliser un film mince en nitrure de niobium, on peut utiliser à titre de précurseurs moléculaires des précurseurs de type $\text{Nb}(\text{NR}_2)_5$ ou $(\text{NR}_2)_3\text{Nb}=\text{NR}$ sont utilisés. Ces précurseurs peuvent être synthétisés à partir de $\text{NbCl}_5 + \text{LiNMe}_2$ (le terme Me désignant un groupement méthyle). On peut également envisager la réaction directe de NbCl_5 avec une amine (NH_3 ou NH_2R).

Si l'on souhaite réaliser un film mince en borure de chrome, on peut utiliser à titre de précurseurs moléculaires des précurseurs de type $\text{Cr}(\text{BH}_4)_5$. Ils peuvent être synthétisés à partir de $\text{CrCl}_3 +$ soit NaBH_4 , soit KBF_4 , soit NH_3BH_3 , tous précurseurs commerciaux. Ces précurseurs du borure de chrome sont transposables au système TiB_2 ou plus généralement XB_2 , X étant un métal de transition.

Si l'on souhaite réaliser un film mince carbure de silicium, de nombreux précurseurs peuvent être utilisés en fonction de la nature du revêtement visé (nitrure de silicium, carbure de silicium, boronitrure de silicium, carbonitrure de silicium, ...). De nombreuses combinaisons sont possibles :

- pour fabriquer un film de SiC , on peut utiliser à titre de précurseur moléculaire un polycarbosilane,
- pour fabriquer un film de SiCO , on peut utiliser notamment à titre de précurseur moléculaire un polycarbosiloxane,

- pour fabriquer un film de SiBO, on peut utiliser notamment à titre de précurseur moléculaire un polyborosiloxane.

Les précurseurs moléculaires sont mis en suspension dudit
5 précurseur moléculaire dans un fluide, par exemple un solvant organique ou de l'eau, afin de former une suspension stable. Des additifs sont ajoutés afin d'obtenir une viscosité adapté au procédé de mis en forme utilisé.

Cette suspension est ensuite appliquée sur l'une des faces
10 du support (étape c) du procédé selon l'invention, pour former une couche de polymère précéramique recouvrant la face intérieure du support. Cette application peut être réalisée par pulvérisation (« *spray-coating* »), trempage (« *dip-coating* ») ou dépôt à la tournette (« *spin-coating* »).

15 L'avantage de la voie polymère précéramique réside notamment dans le fait que le produit de départ est une suspension de précurseur(s) moléculaire(s) dont les propriétés chimiques et rhéologiques sont telles qu'elles sont compatibles avec un grand nombre de procédés industriels de
20 mise en forme, tels que ceux précités.

Après la mise en forme, la couche de polymère précéramique recouvrant la surface de repassage est soumise à un traitement thermique e) approprié (éventuellement précédé d'une étape de séchage), qui achève le processus de céramisation du
25 revêtement et permet l'obtention d'un film mince de céramique non oxyde dérivée de polymère.

L'intérêt d'une céramisation réalisée à partir d'un polymère précéramique réside ainsi dans leur relativement plus faible température de synthèse par rapport à un procédé
30 classique de frittage de poudre céramique.

L'étape e) de traitement thermique peut être réalisée de différentes manières, et notamment par pyrolyse dans un four résistif à une température inférieure à 1000°C ou dans un four à recuit rapide (ou four RTA pour « *Rapid Thermal*
35 *Annealing* »).

Toutefois, les températures atteintes restent élevées lors de la pyrolyse permettant la conversion du polymère précéramique en céramique (entre 800°C et 1200°C), et les

risques d'endommagement et de déformation du substrat sont donc importants.

Par conséquent, l'étape de traitement thermique sera de préférence réalisés dans un four à recuit rapide (ou four
5 RTA), à une température maximale de 1350°C pendant une durée inférieure à 4 heures. Dans ce cas, seul la couche de polymère précéramique reçoit la chaleur par absorption de l'irradiation, et le substrat est alors uniquement chauffé par conduction, limitant ainsi fortement la température atteinte
10 par le substrat.

Le traitement thermique peut être réalisé sous gaz inerte ou réactif en fonction de la nature de la céramique visée.

Lors du traitement thermique, il peut apparaître un retrait volumique provenant du départ de produits dus à
15 l'avancement de la réticulation des espèces précéramiques. L'incorporation de charges dispersées dans la matrice céramique permet de régler ce problème, ces charges pouvant de plus jouer un rôle de renfort du revêtement, améliorant ainsi la résistance à la rayure et/ou à la microrayure de la
20 surface.

Sauf indication contraire, tous les pourcentages de composants de la présente demande sont exprimés en pourcentages massiques. L'invention est illustrée plus en détail dans les exemples suivants.

25

EXEMPLES

Produits

30 **Précurseurs moléculaires**

- l'allylhydridopolycarbosilane, commercialisé sous la dénomination commerciale AHPCS par la société Starfire Systems (pour l'obtention d'un film mince de SiC),
- le produit commercial polyramic® SPR-036 de Starfire
35 Systems (pour l'obtention d'un film mince de $\text{Si}_x\text{C}_y\text{O}_z$).

Support : substrat en acier inoxydable, lisse ou sablé.

On réalise, conformément au procédé de l'invention, le dépôt d'un film mince de SiC sur le substrat en acier inoxydable, en procédant comme suit :

1. Le précurseur moléculaire est mis en solution dans
5 du THF (tétrahydrofurane). D'autres solvants, tels que le toluène peuvent également être utilisés. Une concentration de 20% de précurseur dans le solvant permet d'obtenir un revêtement sans craquelures. Au-delà de cette valeur, on observe sur le revêtement
10 final, après céramisation, des porosités et des craquelures du revêtement très importantes. En-deçà de cette valeur, la topologie du revêtement est trop proche de celle du substrat et il est alors difficile d'obtenir les épaisseurs visées
- 15 2. La mise en forme est réalisée par trempage (« *dip coating* »), le temps de trempage étant fixé à 2 minutes. Pour des temps de trempage plus important, on obtiendrait une épaisseur de film plus importante, qui serait susceptible d'entraîner la
20 formation de porosités et de craquelures du revêtement lors de la montée en température. Plusieurs étapes de trempage sont nécessaires pour obtenir un revêtement d'épaisseur suffisante (de l'ordre de 10µm) et limiter la fissuration.
- 25 3. Le traitement thermique permettant la conversion du polymère précéramique en céramique est réalisé dans un four en deux étapes, sous air ou sous argon, selon les cas :
 - 30 ▪ Pour l'obtention d'un film de SiC, le procédé est le suivant :
Dip coating → Pyrolyse sous air à 1000° pendant 2heures → *Dip coating* → Pyrolyse sous Argon à 800°C pendant 2heures.
La 1^{ère} pyrolyse sous air permet l'obtention
35 d'une sous-couche « oxydée » et une meilleure adhérence du revêtement final
 - Pour l'obtention d'un film de Si_xC_yO_z, le procédé est le suivant :

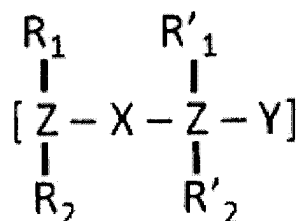
Dip coating → Pyrolyse sous Argon à 1000°C
pendant 2 heures → *Dip coating* → Pyrolyse sous
Argon à 800°C pendant 2 heures.

5 D'autres procédés de mise en forme (« *spray coating* » ou
« *spin coating* ») ou de traitement thermique (four RTA) sont
également envisageables pour l'obtention de ces revêtements.

REVENDICATIONS

1. Semelle de fer à repasser comprenant un support présentant une surface de repassage, ladite surface de repassage étant revêtue d'un revêtement de protection, caractérisé en ce que ledit revêtement de protection comprend au moins un film mince continu de céramique non oxyde ou au moins partiellement non oxyde dérivée de polymère, ledit film mince formant la surface de repassage.

2. Semelle de fer à repasser selon la revendication 1, caractérisé en ce que la céramique non oxyde ou au moins non partiellement oxyde est obtenue à partir d'un polymère précéramique répondant à la formule générale (1) :



(1)

avec :

- X désignant un élément choisi parmi O, B, N ou C,
- Y désignant un élément choisi parmi B, N, C, C=C, et =C=N,
- Z désignant un élément métallique choisi parmi les métaux de transition, le silicium et l'aluminium,
- R₁, R'₁, R₂, R'₂ désigne H ou une chaîne hydrocarbonée de type alkyle, phényle, acyle ou aralkyle.

3. Semelle de fer à repasser selon la revendication 2, caractérisé en ce que ledit film mince continu de céramique non oxyde ou au moins partiellement non oxyde présente une épaisseur comprise entre 0,5 et 50 µm.

4. Semelle de fer à repasser selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ledit support est en aluminium ou en acier inoxydable.

5. Semelle de fer à repasser selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que ledit revêtement de protection comporte au moins une sous-couche de céramique non oxyde ou au moins partiellement non oxyde, ladite sous-couche étant disposée sous ledit film mince.

6. Semelle de fer à repasser selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la sous-couche et/ou ledit film mince comprend au moins une charge et/ou au moins un pigment.

7. Semelle de fer à repasser selon la revendication 6, caractérisé en ce que la charge est choisie dans le groupe constitué d' Al_2O_3 , SiC , Si_3N_4 , B_4C , TiC , TiB_2 , CrB_2 , ZrB_2 et leurs mélanges.

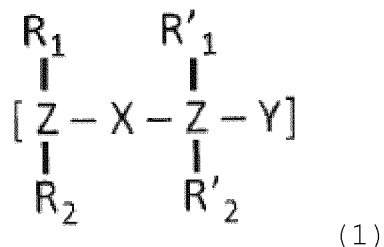
8. Semelle de fer à repasser selon l'une des revendications 6 ou 7, caractérisé en ce que la charge est présente à raison d'au plus 50% en masse par rapport à la masse totale de la sous-couche ou dudit film mince.

9. Procédé pour recouvrir la surface de repassage d'une semelle de fer à repasser, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- a) une étape de fourniture ou de réalisation d'une semelle de fer à repasser ;
- b) une étape de préparation d'un polymère précéramique à partir d'un précurseur moléculaire dudit polymère comprenant la mise en suspension dudit précurseur moléculaire dans un fluide, ce fluide pouvant être un solvant organique ou de l'eau, puis sa polymérisation pour obtenir une composition de polymère précéramique ;
- c) une étape d'application, sur la surface de repassage d'une semelle de fer à repasser, d'au moins une couche de ladite composition de polymère précéramique ;
- d) optionnellement une étape de séchage, et
- e) une étape de traitement thermique pour céramiser ledit polymère précéramique et former ainsi un film mince

de céramique non oxyde dérivée de polymère, qui recouvre la surface de repassage.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le polymère précéramique répond à la formule générale (1).



avec :

- 10 - X désignant un élément choisi parmi O, B, N ou C,
- Y désignant un élément choisi parmi B, N, C, C=C, et =C=N,
- Z désignant un élément métallique choisi parmi les métaux de transition, le silicium et l'aluminium,
- R₁, R'₁, R₂, R'₂ désigne H ou une chaîne hydrocarbonée de type
- 15 alkyle, phényle, acyle ou aralkyle.

11. Procédé selon l'une des revendications 9 ou 10, caractérisé en ce que l'application de ladite composition de polymère précéramique est réalisée par pulvérisation, trempage

20 ou dépôt à la tournette.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, caractérisé en ce que l'étape de traitement thermique est réalisé dans un four à recuit rapide, à une température

25 maximale de 1350°C pendant une durée inférieure à 4 heures.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 774323
FR 1260516

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 2003/177672 A1 (LUKAS ANDREA [DE] ET AL) 25 septembre 2003 (2003-09-25)	1-8	D06F75/38
Y	* alinéas [0010], [0014], [0018] - [0022], [0026], [0038], [0042] *	9-12	
X	US 4 665 637 A (KRAMER CAROLYN M [US]) 19 mai 1987 (1987-05-19) * colonne 2, ligne 61 - colonne 3, ligne 8; revendications 1,2 *	1-4	
Y	US 2009/191405 A1 (KIM JOUNG II [KR] ET AL) 30 juillet 2009 (2009-07-30) * alinéas [0001] - [0009]; revendications 1-10; exemples 1,2 *	9-12	
Y	US 5 174 975 A (LAINE RICHARD M [US]) 29 décembre 1992 (1992-12-29) * le document en entier *	9-12	
A	US 4 842 888 A (HALUSKA LOREN A [US] ET AL) 27 juin 1989 (1989-06-27) * le document en entier *	9-12	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
A	US 4 826 666 A (LAINE RICHARD M [US]) 2 mai 1989 (1989-05-02) * le document en entier *	9-12	D06F C23C
A	US 5 183 684 A (CARPENTER LESLIE E [US]) 2 février 1993 (1993-02-02) * le document en entier *	9-12	
A	US 5 114 750 A (HOWARD KEVIN E [US]) 19 mai 1992 (1992-05-19) * le document en entier *	9-12	
A	US 6 451 377 B1 (PAUL PARTHA P [US] ET AL) 17 septembre 2002 (2002-09-17) * le document en entier *	9-12	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
30 août 2013		Suárez Ramón, C	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1260516 FA 774323**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **30-08-2013**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 2003177672	A1	25-09-2003	AT	281551 T	15-11-2004
			CN	1443893 A	24-09-2003
			DE	60300121 D1	09-12-2004
			DE	60300121 T2	20-10-2005
			EP	1344863 A1	17-09-2003
			ES	2230533 T3	01-05-2005
			FR	2837220 A1	19-09-2003
			HK	1059806 A1	03-07-2009
			MX	PA03001515 A	06-09-2004
			PL	359127 A1	22-09-2003
			PT	1344863 E	31-03-2005
			US	2003177672 A1	25-09-2003

US 4665637	A	19-05-1987	EP	0217014 A2	08-04-1987
			ES	8802079 A1	01-06-1988
			US	4665637 A	19-05-1987

US 2009191405	A1	30-07-2009	JP	2009179878 A	13-08-2009
			KR	20090082980 A	03-08-2009
			US	2009191405 A1	30-07-2009
			US	2010089499 A1	15-04-2010

US 5174975	A	29-12-1992	AUCUN		

US 4842888	A	27-06-1989	CA	1332680 C	25-10-1994
			DE	68902261 D1	03-09-1992
			DE	68902261 T2	07-01-1993
			EP	0337618 A1	18-10-1989
			JP	H0633204 B2	02-05-1994
			JP	H01290579 A	22-11-1989
			US	4842888 A	27-06-1989

US 4826666	A	02-05-1989	AUCUN		

US 5183684	A	02-02-1993	CA	2029074 A1	21-05-1991
			DE	69007938 D1	11-05-1994
			DE	69007938 T2	20-10-1994
			EP	0429272 A2	29-05-1991
			ES	2054270 T3	01-08-1994
			JP	H0627354 B2	13-04-1994
			JP	H03180335 A	06-08-1991
			US	5183684 A	02-02-1993

US 5114750	A	19-05-1992	AUCUN		

US 6451377	B1	17-09-2002	AUCUN		

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

