

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 901 496

②① N° d'enregistrement national : **06 51898**

⑤① Int Cl⁸ : B 23 K 35/28 (2006.01), B 23 K 1/08, 3/02

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 24.05.06.

③① Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 30.11.07 Bulletin 07/48.

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

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : *FIVALEC ELECTRONIC Société à
responsabilité limitée — FR.*

⑦② Inventeur(s) : BONO DAVID.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : CABINET PEUSCET.

⑤④ **ALLIAGE POUR REVETIR DES PIÈCES DE SOUDAGE ET SON PROCÉDE D'OBTENTION.**

⑤⑦ Alliage pour revêtir des pièces de soudage à l'étain. Il
comprend 91 à 99 % de fer pour assurer la mouillabilité par
l'étain des pièces de soudage, et 1 à 9 % de chrome pour
assurer la résistance à l'usure des pièces de soudage.

L'alliage est obtenu par électrodéposition dans un bain
constitué par dissolution aqueuse, en présence d'acide sul-
furique, d'un de Fe II et d'un sel de Cr III, à pH contrôlé.

Application aux pannes de fer à souder.

FR 2 901 496 - A1



La présente invention concerne les alliages et les bains d'électrolyse pour le brasage tendre dit « sans plomb ».

Dans l'état actuel de la question, la législation internationale, les Directives Européennes et les exigences écologiques existantes
 5 imposent la suppression sectorielle quasi-totale du plomb et de son utilisation, en particulier dans les alliages de brasage tendre à base d'étain, les machines qui les utilisent, les centrales de soudage et de dessoudage.

On connaît, pour les utilisations dans le brasage tendre, c'est-à-dire pour un travail à 400-425°C et plus, sans toutefois dépasser 500°C,
 10 des brasures dont certaines, spécialement formulées pour précisément se passer du plomb, mais qui généralement ne sont fusibles et utilisables qu'à des températures plus élevées que les brasures plombées conventionnelles telles que :

15 Etain 63 % - Plomb 37 % Fusion eutectique à 183°C

Etain 62 % - Plomb 36 % - Argent 2 % Fusion eutectique à 179°C

à comparer à des exemples de brasures sans plomb :

Etain 96 % - Argent 4 % Fusion eutectique à 221°C

Etain 95,5 % - Argent 4 % - Cuivre 0,5 % Fusion eutectique à 217°C.

20 Ainsi, les températures de fusion sont nettement supérieures à celles des alliages au plomb. Les températures de brasage sans plomb sont donc nécessairement beaucoup plus élevées que celles requises par les alliages plombés. De plus, les substrats sur lesquels s'effectue le brasage des composants électroniques ou mécaniques doivent eux-mêmes recevoir des finitions exemptes de plomb, à ce jour, seulement la
 25 présence de 1 % de plomb non volontairement rajouté étant tolérée. Il en est de même des vecteurs des alliages sans plomb en fusion devant porter ceux-ci au contact des parties à jointoyer, par exemple des pannes en cuivre de fers à souder en manuel, ou robots, ou pièces entrant dans la
 30 fabrication par exemple de machines de brasage automatique contenant dans une cuve l'alliage sans plomb en fusion.

Des pannes de fers à souder manuels, généralement usinées en cuivre rouge et protégées par des revêtements électrodéposés de fer pur à bas carbone, d'épaisseur 50 à 200 microns à partir de divers bains de
 35 ferrage assurant une protection, ne résistent pas aux températures très élevées, soit 400°C et plus, nécessaires aux alliages sans plomb. Il a été

proposé des protections de fer épaisses de 400 microns, ce qui présente plusieurs inconvénients et, en premier lieu, la nécessité de déposer 500 à 600 microns puis de rectifier, avec une durée d'électrolyse très élevée, une demande d'énergie plus importante, sans pour autant procurer une
5 durée de vie industrielle.

L'utilisation des produits et alliages sans plomb imposant des températures de travail très élevées, 400 à 450°C et même plus, éviter l'usure des protections des pannes de fer à souder par exemple, ou des pièces métalliques entrant dans les machines de brasage sans plomb,
10 exige une finition plaquée ou un alliage métallurgique massif. Pour les brasures tendres d'étain avec ou sans plomb, il faut d'autres propriétés :

la finition doit être mouillable par l'étain et ses alliages sans plomb, ou avec plomb en fusion, et rétentive ; l'apport de brasure doit rester adhérent pour pouvoir être amené sur les parties à jointoyer dans le
15 cas des pannes de fers à souder et, si nécessaire, pour pouvoir être véhiculé comme c'est le cas du brasage robotisé ; la présence d'un flux décapant est nécessaire.

Une contingence supplémentaire est qu'il ne doit pas se produire des désétamages trop fréquents de la panne, ce qui impliquerait
20 la nécessité de réétamer aussi fréquemment, ce qui est particulièrement désavantageux dans les robots.

De plus, la protection ne doit pas se dissoudre dans, ou se laisser attaquer rapidement par, la brasure aux températures de travail supérieures en général à 400-450°C ou plus : il en résulterait une
25 modification des propriétés métallurgiques nominales de l'alliage de la brasure.

En outre, la durée de vie de la finition doit être avantageusement la plus longue possible de manière à ne pas imposer des remplacements fréquents et coûteux des outils de travail.

30 Un but de la présente invention est de proposer un alliage de revêtement des pièces de soudage sans plomb qui évite en grande partie leur usure.

Un autre but de l'invention est de proposer un procédé d'obtention de l'alliage de revêtement des pièces de soudage qui assure
35 leur mouillabilité par l'étain de soudure.

La présente invention a pour objet un alliage pour revêtir des pièces de soudage à l'étain, caractérisé en ce qu'il comprend du fer pour assurer la mouillabilité par l'étain des pièces de soudage, et du chrome pour assurer la résistance à l'usure des pièces de soudage, la proportion
5 de fer étant de 91 à 99 %, et la proportion de chrome étant de 1 à 9 %.

Avantageusement, le fer est à taux de carbone compris entre 200 et 300 ppm.

La présente invention a également pour objet un procédé d'obtention d'un alliage, caractérisé en ce qu'il comporte l'électrolyse
10 d'un bain d'électrodéposition constitué par dissolution aqueuse, en présence d'acide sulfurique, d'un sel de Fe II et d'un sel de Cr III, à pH contrôlé.

Avantageusement, le sel de fer est un sulfate dans la proportion d'au moins 100 g/L, le sel de chrome est un sulfate dans la proportion
15 d'au moins 5 g/L, le pH est compris entre 2 et 4, et la température du bain est comprise entre 40°C et 60°C.

De préférence, au bain d'électrolyse est ajouté un brillanteur pris dans le groupe contenant le sulfate d'ammonium, le glycolle, la pyridine et leurs mélanges.

20 Avantageusement, l'électrolyse est commencée à une température de 50°C environ.

Selon une disposition avantageuse, dans la zone de cathode, le bain d'électrodéposition est tamponné à base d'acide formique, d'ammoniaque et de sulfate d'ammonium.

25 De préférence, le bain contient un agent mouillant, tensioactif ionique, tel qu'un arylsulfonate.

L'invention couvre également l'utilisation du procédé précité pour le revêtement de protection de pièces métalliques, telles que les pannes de fer à souder.

30 L'invention a enfin pour objet une panne de fer à souder comportant un revêtement obtenu par utilisation du procédé précité, caractérisée en ce que l'épaisseur du revêtement est comprise entre quelques dizaines et quelques centaines de μm .

La présente invention est caractérisée en outre par la mise en
35 œuvre de la voie électrolytique, l'épaisseur des dépôts plaqués sur les substrats à protéger ne nécessitant pas d'atteindre plusieurs centaines de

microns comme c'est le cas du ferrage électrolytique exigeant des épaisseurs d'au moins 400 microns sans garantie d'une durée de vie de la finition, en présence d'étain et/ou d'alliages d'étain sans plomb en fusion mais aussi avec plomb sans restriction de teneurs, et ce à des
 5 températures atteignant et dépassant 400°C-450°C pour une panne de fer à souder, en cuivre rouge par exemple, et prolongeant la durée de vie de 25 fois et plus pour une épaisseur de fer-chrome dix fois inférieure.

Une composition avantageuse du bain, objet de la présente invention, est basée sur la loi de l'électrolyse dite de « la première
 10 bissectrice » de la courbe

$$y = f(x)$$

où : x est la concentration, exprimée couramment en poids par volume, du premier élément de la phase liquide,

y est la concentration du même élément de la phase solide.

15 La composition binaire du bain d'électrolyse suit la loi de la première bissectrice si x égale y entre 0 et 100 %.

L'exemple suivant fait comprendre ladite loi et comment elle conduit à la mise au point pratique de la constitution basique du bain objet de la présente invention.

20 Le diagramme d'équilibre étain-plomb présente un composé défini et deux eutectiques très proches en température-composition dont l'existence est mise en évidence par les méthodes actuelles de l'A.T.D. (analyse thermique différentielle), et ce vers 63 % d'étain et 37 % de plomb, à la température de 183°C. L'expérience montre que l'électrolyse
 25 d'un bain d'étain-plomb de composition 63-37 donne un dépôt solide de même composition 63-37 et obéit donc à la loi de la première bissectrice vue plus haut, pour cette composition, ces deux métaux présents dans le liquide présentant la même électrovalence II.

Dans le cas du bain objet de la présente invention, le dépôt
 30 cathodique solide des deux métaux d'électrovalences différentes, 2^+ pour le fer et 3^+ pour le chrome, présente une composition différente de celle du liquide et la courbe $y = f(x)$ devient une courbe affine de la première bissectrice suivant l'axe des x .

La composition fondamentale suivante, caractéristique de
 35 l'invention, est avantageuse pour l'électrodéposition simultanée du chrome et du fer dans les proportions requises déjà décrites plus haut :

Sulfate de fer à 7 molécules d'eau 200 g/L
 Sulfate de chrome III hydraté 20 à 30 g/L
 Sels conducteurs, sulfates de potassium et de sodium
 Complexant acide sulfurique 1M, 2N q.s.p. pH = 2,80 à 20°C

- 5 Agent mouillant : arylsulfonate,
 Brillanteur : sulfate d'ammonium
 Tampon formique
 Molécules d'amino-acides et polyfonctionnelles azotées et carboxylées
 actives à densités de courant faibles et fortes
- 10 Température de travail du bain : 50°C ± 1°.

La formulation de l'électrolyte est en outre caractérisée par le pH de travail du bain mesuré électroniquement, lequel est primordial pour les exigences requises par le dépôt de fer-chrome, très différentes de celles du fer à bas carbone seul. En effet, le chrome III se dépose à pH

15 nettement plus faible, même inférieur à 2,00 à 50°C, que le fer en milieu sulfonique. L'électrolyse doit démarrer au pH du fer II sous peine autrement de déposer des alliages non mouillables.

- En outre, la présente invention est caractérisée par la mise en œuvre de la formulation type ci-après. L'expérience a montré que cette
- 20 formulation permet le dépôt d'un alliage de fer à bas carbone, quelques dizaines de ppm, et de chrome pour la protection des surfaces métalliques, en particulier des pannes en cuivre rouge utilisées en soudage manuel et robotisé, notamment pour le brasage sans plomb aux températures de 400-500°C sans usure du revêtement protecteur par
- 25 l'alliage en fusion et sans le modifier.

Ladite composition avantageuse de la présente invention est la suivante :

- Fe (II) sulfate à 7 molécules d'eau 207 g/L
 Cr (III) sulfate hydraté à 7 ou 10 ou
- 30 12 molécules d'eau, soluble dans l'eau,
 forme violette 20 à 30 g/L
 Potassium sulfate neutre 160 g/L
 Sodium sulfate neutre 20 g/L
 Arylsulfonate, agent mouillant 0,1 ml/L
- 35 Tampon formique 10 ml/L
 Glycocolle, NH₂-CH₂-COOH 1,5 à 2,5 g/L

Pyridine C_5H_5N 0,6 à 1,5 ml/L
 Acide sulfurique 1M-2N q.s.p. $pH \geq 2,26$ à $50^\circ C$
 (mesuré électroniquement avant travail)
 Température du bain : $50^\circ C \pm 1^\circ$

5 Le tampon formique est avantageusement formulé comme suit :

Acide formique 24N	100 ml
Sulfate neutre d'ammonium	125 g
Ammoniaque concentrée ($d = 1,29$)	15 ml
10 Eau	300 ml

Le rôle spécifique des constituants de la formule du bain peut être précisé : les sulfates de fer II à $7H_2O$ et de chrome III hydraté sont les vecteurs des deux métaux à déposer simultanément, ainsi que les anodes solubles. Sans sortir du cadre de l'invention, il est clair que la teneur en chrome sous forme de chrome III, sulfate hydraté, dans le bain peut varier, ainsi que celle du fer II, sulfate à $7H_2O$, et conduire à un grand nombre d'alliages solides électrodéposés. Le rapport chrome/fer à bas carbone dans le bain et le dépôt peut ainsi varier entre présence de chrome et 9 % environ sans nuire aux exigences formulées plus haut.

20 L'ion sulfurique complexe le chrome (III) et lui confère la forme violette aux pH utilisés dans la formule de l'invention, la plus intéressante par rapport à la forme verte, et conduit à des dépôts cathodiques de bonne qualité, lisses, ductiles, brillants avec un teinte marron clair et en couches épaisses.

25 Le complexe formé avec l'ion sulfurique empêche l'hydroxyde de Cr III de précipiter à la cathode, effet renforcé par le tampon formique, ou le tampon borique également, qui stabilisent le pH au voisinage immédiat de la cathode et dans tout le bain.

30 Le glycolle est indispensable pour un dépôt correct du chrome métal par suite de la présence d'un groupe $COOH$ dans sa molécule NH_2-CH_2-COOH ainsi que d'un groupe NH_2 . La pyridine empêche les pointes de brûler en normalisant et en brillant le dépôt aux fortes densités de courant.

35 L'acidité du bain, mesurée au pH mètre électronique car le papier indicateur, quelle que soit sa précision, ne permet pas de lecture tant le bain est sombre, doit se situer, à la température de $20^\circ C$ à 2,80 pH

minimum, et ne pas se situer plus bas car seul le chrome se déposerait et les pièces protégées, telles que les pannes ne seraient plus soudantes.

L'arylsulfonate chasse les microbulles et les bulles d'hydrogène qui pourraient rester accrochées à la surface des pièces.

- 5 Avantageusement, le procédé de l'invention s'applique aux pannes de fers à souder en manuel généralement usinées en cuivre rouge pour les protéger de l'usure par l'étain et ses alliages en fusion aux températures élevées. Le processus est le suivant : les pannes, par exemple les pannes creuses, sont maintenues en position horizontale par
10 des épingles-ressorts en fil de titane, les extrémités des pannes étant en regard et les épingles décalées entre elles, ce qui réduit la largeur du cadre cathode avec montants plastifiés ; les épingles-pinces reliées électriquement entre elles constituent la cathode munie par ailleurs de deux crochets supportés par la barre cathode de la cuve d'électrolyse.
15 Les parties métalliques, telles le cadre lui-même, ne devant pas recevoir de dépôt, sont isolées électriquement par plastification.

- En outre, on obtient par la voie électrolytique utilisant le bain de ferrage-chromage décrit dans la présente invention des caractéristiques nouvelles qui, utilisées en particulier sur les pannes des
20 fers à souder en manuel, en robots, par induction, exemples non limitatifs, apportent à toutes températures et aussi bien pour alliages plombés que sans plomb, des solutions avantageuses aux exigences formulées plus haut.

- Une caractéristique nouvelle de la présente invention consiste
25 dans la résistance à l'usure par les brasures avec ou sans plomb, notamment à base d'étain, des dépôts électrolytiques effectués avec le bain de chrome III-fer II à bas carbone et ceci pour des épaisseurs de dépôts aussi faibles que 35 à 50 microns, mais des épaisseurs supérieures sont parfaitement réalisables. Cette résistance à l'usure est très
30 supérieure à celle des revêtements protecteurs conventionnels tels que le fer pur, couramment de l'ordre de 25 fois et ceci même aux températures requises pour l'utilisation des alliages sans plomb, 425 à 450°C et davantage. La durée de vie de toute pièce se trouve ainsi considérablement augmentée.

- 35 La présente invention assure, par suite des propriétés protectrices des dépôts électrolytiques peu épais qu'elle permet de

réaliser, de fabriquer les pannes de soudage effilées nécessaires au brasage, avec des alliages sans plomb et/ou avec plomb, des CMS (composants montés en surface) sans les user, ni les arquer, ni les déformer au cours d'une utilisation prolongée à chaud, ce qui autorise
5 l'accès aux composants miniaturisés. L'extrémité de ces pannes arrive à 200 µm et 400 µm environ.

L'invention est caractérisée aussi en ce que l'épaisseur des dépôts électrolytiques de chrome-fer à bas carbone requise pour une protection et une durée de vie des pannes 20 à 25 fois supérieure à celle
10 apportée par le fer non allié, est de 10 fois inférieure à celle des dépôts conventionnels.

De plus, l'invention est caractérisée par le fait que les substrats protégés conformément à l'invention sont auto-étamables, le dépôt protecteur, appliqué par exemple sur une panne à souder, ne nécessite
15 aucun préétamage en usine, la panne est prête à l'application de la brasure sans plomb fluxée en fusion.

Une caractéristique nouvelle de la présente invention est que les substrats revêtus de fer à bas carbone-chrome permettent de travailler aux températures nécessaires indifféremment avec des brasures au plomb
20 et des brasures sans plomb, ce qui se produit couramment dans le brasage industriel. Il est clair que le coefficient de proportionnalité des durées de vie respectives s'en trouve encore augmenté par rapport aux nombres 20-25 cités plus haut.

De plus, la présente invention est caractérisée en ce que le bain
25 d'électrolyse fer II à bas carbone-chrome III est maintenu dans sa composition chimique nominale, d'une part, par des analyses précises de ses constituants essentiels en fin de tournée et des corrections nécessaires à cet effet, d'autre part, en ce qu'il reçoit en cours de travail des rajustements en additifs importants, à savoir le glycolle
30 $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ et la pyridine $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ agents brillanteurs qui se détruisent en cours d'électrolyse. Le niveau du bain lui-même est stabilisé par une couverture de flotteurs sphériques creux et étanches de diamètre convenable 20 mm environ réalisés en polypropylène ou en polyéthylène haute densité. Une perte d'eau est inévitable par électrolyse
35 et par évaporation. Elle se corrige par addition d'eau désionisée en fin de tournée pour mise à niveau.

Exemples industriels :

Buses d'amenage des alliages d'étain dans les machines de brasage automatique travaillant à très haute température, 260-270°C par exemple ;

- 5 Cuves desdites machines contenant l'alliage à très haute température, par exemple 260-270°C ;

Pannes massives de brasage manuel et robotisé aux alliages d'étain avec ou sans plomb, à température élevée 400-450°C environ ;

- 10 Pannes de cuivre rouge revêtues, en vue d'une longue durée de vie de l'alliage Cr-Fe à bas carbone, par électrolyse selon la formule du bain de la présente invention ;

Centrales thermiques économiques de soudage-dessoudage ;

Pannes de fers à souder par induction. Pannes très effilées en bout.

REVENDICATIONS

1. Alliage pour revêtir des pièces de soudage à l'étain, caractérisé en ce qu'il comprend du fer pour assurer la mouillabilité par l'étain des pièces de soudage, et du chrome pour assurer la résistance à l'usure des pièces de soudage, la proportion de fer étant de 91 à 99 %, et la proportion de chrome étant de 1 à 9 %.
2. Alliage selon la revendication 1, caractérisé en ce que le fer est à taux de carbone compris entre 200 et 300 ppm.
3. Procédé d'obtention d'un alliage selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comporte l'électrolyse d'un bain d'électrodéposition constitué par dissolution aqueuse, en présence d'acide sulfurique, d'un sel de Fe II et d'un sel de Cr III, à pH contrôlé.
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le sel de fer est un sulfate dans la proportion d'au moins 100 g/L, le sel de chrome est un sulfate dans la proportion d'au moins 5 g/L, le pH est compris entre 2 et 4, et la température du bain est comprise entre 40°C et 60°C.
5. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que dans le bain d'électrolyse est ajouté un brillanteur pris dans le groupe contenant le sulfate d'ammonium, le glycolle, la pyridine et leurs mélanges.
6. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'électrolyse est commencée à une température de 50°C environ.
7. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que dans la zone de cathode, le bain d'électrodéposition est tamponné à base d'acide formique, d'ammoniaque et de sulfate d'ammonium.
8. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le bain contient un agent mouillant, tensioactif ionique, tel qu'un arylsulfonate.
9. Utilisation du procédé selon l'une des revendications 3 à 8, pour le revêtement de protection de pièces métalliques, telles que les panes de fer à souder.
10. Panne de fer à souder comportant un revêtement de protection obtenu par utilisation du procédé selon l'une des revendications 3 à 8, caractérisée en ce que l'épaisseur du revêtement est comprise entre quelques dizaines et quelques centaines de μm .



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 678633
FR 0651898

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	WO 82/03095 A (BATTELLE DEVELOPMENT CORP [US]) 16 septembre 1982 (1982-09-16) * page 3, ligne 18-20,34-36; revendications 1,3,4 * * page 4, ligne 28-36 * * page 5, ligne 22,23 * * exemples 2,5; tableau 2 * -----	1,3,5-7, 9,10	
X	GB 1 488 381 A (BNF METALS TECH CENTRE) 12 octobre 1977 (1977-10-12) * revendications 1,2,9,10 * * page 3, ligne 14-16,37-46,56-58 * -----	1,3,5,6, 8-10	
X	JP 2002 206189 A (NIPPON PLATEC CO LTD) 26 juillet 2002 (2002-07-26) traduction par ordinateur : http://dossier1.ipdl.ncipi.go.jp/AIPN/aipn_call_transl.ipdl?N0000=7413&N0120=01&N2001=2&N3001=2002-206189 * alinéas [0005] - [0008]; revendications 1,2 * -----	1,3,4,6, 9,10	
X	GB 1 324 484 A (TEIJIN LTD) 25 juillet 1973 (1973-07-25) * revendication 1 * -----	1,2,10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
A	JP 61 170544 A (NIPPON ALMIT KK) 1 août 1986 (1986-08-01) * abrégé * -----	1-10	C25D B23K C25C C22C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
16 janvier 2007		Gault, Nathalie	
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 0651898 FA 678633**

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 **16-01-2007**

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
WO 8203095 A	16-09-1982	CA 1195645 A1 DE 3268722 D1 EP 0073221 A1 JP 58500253 T	22-10-1985 13-03-1986 09-03-1983 17-02-1983
GB 1488381 A	12-10-1977	AUCUN	
JP 2002206189 A	26-07-2002	AUCUN	
GB 1324484 A	25-07-1973	CA 955127 A1 DE 2142215 A1 FR 2106083 A5 NL 7109840 A US 3732771 A	24-09-1974 02-03-1972 28-04-1972 29-02-1972 15-05-1973
JP 61170544 A	01-08-1986	AUCUN	