

(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  
13 juin 2002 (13.06.2002)

PCT

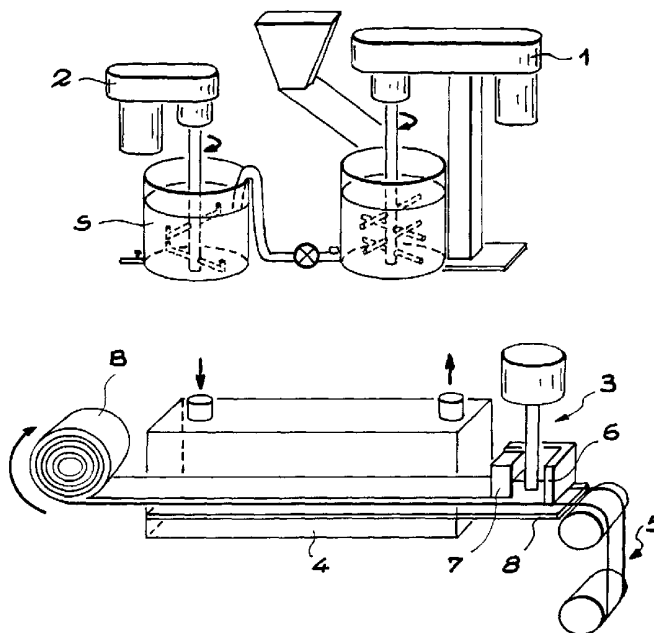
(10) Numéro de publication internationale  
WO 02/45888 A1

- (51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : B22F 3/22
- (21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR01/03855
- (22) Date de dépôt international : 6 décembre 2001 (06.12.2001)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité : 00 15984 8 décembre 2000 (08.12.2000) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3 rue Michel Ange, F-75794 PARIS CEDEX 16 (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : SILVAIN, Jean-François [FR/FR]; 8 avenue Julien Ducourt, F-33610 CESTAS (FR). CHARTIER, Thierry [FR/FR]; 7 rue de la colline, F-87220 FEBYTIAT (FR). GEFFROY, Pierre-Marie [FR/FR]; 1 Pont Mary, F-22140 PLUZUNET (FR).
- (74) Mandataire : AUDIER, Philippe; c/o BREVATOME, 3, rue du Docteur Lancereaux, F-75008 PARIS (FR).
- (81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR MAKING THIN FILMS IN METAL/CERAMIC COMPOSITE

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION DE FILMS MINCES EN COMPOSITE METAL/CERAMIQUE



(57) Abstract: The invention concerns a method for making thin films in metal/ceramic composite, characterised in that it consists in: a) preparing a suspension (S) in an organic solvent from a substantially homogeneous mixture of ceramic reinforcements of metal particles, a binder, a plasticizing agent and an organic dispersant, the metal particles constituting at least 5 wt. % of the suspension; b) tape casting the suspension (S) to form a thin film (B), then eliminating organic compounds contained in the binder and the plasticizing agent from said thin film; c) densifying the thin film from which said organic compounds have been removed in an oven.

[Suite sur la page suivante]



WO 02/45888 A1



**(84) États désignés (régional) :** brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée :**

— avec rapport de recherche internationale

— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

---

**(57) Abrégé :** Procédé de fabrication de films minces en composite métal/céramique, caractérisé en ce qu'il consiste à: a) préparer une suspension (S) dans un solvant organique à partir d'un mélange sensiblement homogène de renforts céramiques de particules métalliques, d'un liant, d'un plastifiant et d'un dispersant organique, les particules métalliques constituant au moins 5 % en masse de la suspension ; b) effectuer un coulage en bande de la suspension (S) pour former un film mince (B), puis effectuer un déliantage de ce film mince ; c) réaliser la densification du film mince délianté dans un four.

PROCEDE DE FABRICATION DE FILMS MINCES  
EN COMPOSITE METAL/CERAMIQUE

DESCRIPTION

5

Domaine de l'invention

L'invention concerne un procédé de fabrication de films minces en composite métal/céramique, dans lequel les renforts céramiques sont répartis de façon homogène dans la matrice métallique.

L'invention trouve des applications dans tous les domaines utilisant des substrats ou des films en composite métal/céramique et, en particulier, dans le domaine de la fabrication des composants électroniques destinés, par exemple, au domaine de l'automobile ou de l'aéronautique.

20

Etat de la technique

Classiquement, les films métalliques sont réalisés par un procédé de laminage. Cependant, ce procédé de laminage ne permet pas d'obtenir une répartition homogène des renforts céramiques dans la matrice métallique ; il n'est donc pas adapté à la fabrication de films en composite métal/céramique. De plus, au-delà d'une certaine concentration de poudre céramique, les contraintes résiduelles, provoquées par le laminage, entraînent la fissuration du film.

D'autres procédés, utilisés pour la fabrication de films en composite métal/céramique, sont les procédés de pressage, d'injection et d'extrusion. Or, aucun de ces procédés ne permet d'obtenir des films  
5 avec un excellent état de surface. En outre, ces procédés deviennent coûteux, dès lors que l'épaisseur du film doit être inférieure au millimètre.

Par ailleurs, il existe des procédés de coulage en bande qui permettent de réaliser des films  
10 minces. De tels procédés sont décrits dans les articles suivants : ALCOCK J., DESCRIBE S., Tape casting, a flexible approach to surface engineering, Materials world, 13-14, February (2000) ; BÖHNLEIN-MAUß J., SIGMUND W., WEGNER G., MEYER W. H., HEßEL F., SEITZ K,  
15 ROOSEN A., The fonction in the tape casting of alumina, Advanced Materials, vol. 4, n° 2, 73-81 (1992) ; MORENO R., The role of slip additives in tape casting technology : part I-Solvents and dispersants, American Ceramic Society Bulletin, vol. 71, n° 10, 1 521 - 1 531  
20 (1992) ; MORENO R., The role of slip additives in tape casting technology : part II-Blinders and Plasticizers, American Ceramic Society Bulletin, vol. 71, n° 11, 1 647-1 657 (1992) et dans les brevets US-5 002 710 et US-5 473 008.

25 Cependant, il n'est pas possible de trouver, dans l'ensemble de ces travaux liés au coulage en bande, un dispositif (banc + suspension) permettant le coulage de bandes en matériau composite métal/céramique.

Exposé de l'invention

L'invention a justement pour but de remédier aux procédés de fabrication de films minces décrits précédemment. A cette fin, elle propose un procédé de fabrication de films minces en composite métal/céramique utilisant une méthode de coulage en bande.

De façon plus précise, l'invention concerne un procédé de fabrication de films minces en composite métal/céramique consistant à :

a) préparer une suspension (S) dans un solvant organique à partir d'un mélange sensiblement homogène de renforts céramiques, de particules métalliques, d'un liant, d'un plastifiant, et d'un dispersant, les particules métalliques constituant au moins 5 %, en masse, de la suspension ;

b) effectuer un coulage en bande de la suspension pour former un film mince, puis effectuer un déliantage de ce film mince ;

c) réaliser la densification du film mince délianté, dans un four.

La technique du coulage en bande permet d'orienter et de contrôler la répartition des renforts céramiques.

Autrement dit, le procédé décrit selon l'invention permet de fabriquer des films composites métal/céramique avec une orientation des particules céramiques dans le plan du film, en particulier pour les particules très anisotropes, comme les fibres et les plaquettes. Ceci permet d'améliorer certaines

propriétés du composite dans le plan du film, comme diminuer le coefficient thermique d'expansion et augmenter la conductivité thermique.

Avantageusement, la suspension a une  
5 viscosité comprise entre 0,5 et 3 Pa.s.

De préférence, la suspension est réalisée en mélangeant :

- au moins une poudre métallique et au moins un renfort céramique constituant environ 30 à 60 % du  
10 volume total de la suspension ;

- un solvant organique constituant environ 15 à 45 % du volume de la suspension ;

- un liant et un plastifiant constituant environ 30 à 70 % du volume de la suspension ;

15 - un dispersant représentant environ 0,1 à 2 % de la masse des poudres céramique et métallique ;  
et

- des additifs représentant environ 0,01 à 2 % de la masse des poudres métallique et céramique.

20 Selon un mode de réalisation de l'invention, le dispersant est un ester phosphorique, un polyacrylate, un sulfonate, un perfluorate ou encore un acide à chaîne carbonée de 2 à 30 atomes de carbone.

25 Selon l'invention, la poudre métallique peut être une poudre de cuivre, d'aluminium, d'argent, d'or, de nickel, de titane, de chrome, de zinc ou d'un alliage de deux ou plusieurs de ces matériaux. Le renfort céramique peut être une poudre et/ou une fibre courte (c'est-à-dire une fibre dont la longueur varie  
30 entre 1 et 500  $\mu\text{m}$ ) de graphite, de carbures, de nitrures ou d'oxydes.

Selon une variante de l'invention, la densification du film consiste en un frittage du film dans un four.

5 Selon une autre variante de l'invention, la densification du film consiste en un laminage à chaud et un recuit du film.

De préférence, la préparation de la suspension consiste :

10 - à broyer en jarre ou par attrition les poudres métalliques et les renforts céramiques avec le solvant et le dispersant ; et

- à ajouter et à mélanger à cette substance un liant et un plastifiant.

15 L'invention a trait en outre à un procédé de préparation de pièces en composite à structure stratifiée dans lequel on forme plusieurs films minces (films « en cru ») par les étapes a) et b) décrites plus haut, puis on empile lesdits films minces et on soumet l'empilement à une thermocompression.

20 De préférence, les films minces empilés ont des compositions différentes.

#### Brève description des figures

25 - La figure 1 représente schématiquement l'étape de préparation de la suspension à partir de particules métalliques et de renforts céramiques ;

- la figure 2 représente schématiquement l'étape de coulage en bande de la suspension pour former un film mince ; et

30

- les figures 3A et 3B représentent deux modes de réalisation de l'étape de densification du film dans un four.

5                    Description détaillée de modes de réalisation

L'invention concerne un procédé de fabrication de films minces en composite métal/céramique.

10                   Ce procédé consiste à préparer une suspension, appelée aussi « barbotine », comportant un mélange sensiblement homogène de renforts céramiques et de particules métalliques.

15                   Ces particules métalliques et renforts céramiques sont choisies, respectivement, sous forme d'une ou plusieurs poudre(s) métallique(s) et d'un ou plusieurs renfort(s) céramique(s). Ces poudres et fibres courtes sont mélangées à un solvant organique, un dispersant, un liant et un plastifiant.

20                   La proportion de ces différents éléments est la suivante :

25                   - les poudres métalliques et les renforts céramiques représentent 30 à 60 % du volume total de matière sèche de la suspension (c'est-à-dire de l'ensemble du volume occupé par le liant, le plastifiant, le dispersant et les poudres métallique et céramique) ;

- le solvant représente 15 à 45 % du volume total de matière sèche ;

30                   - le liant et le plastifiant représentent 30 à 70 % du volume de matière sèche ;



- le dispersant représente entre 0,01 et 2 % de la masse des poudres métallique et des renforts céramiques ;

- d'autres additifs sont ajoutés, tels que  
5 des agents de décollement et/ou des agents mouillants, qui représentent entre 0,01 et 2 % de la masse des poudres métallique et céramique.

Sur la figure 1, on a représenté cette  
10 première étape du procédé de l'invention, à savoir l'étape de préparation de la suspension.

Cette étape de préparation de la suspension S consiste, tout d'abord, en un broyage en jarre, ou par attrition, des poudres métallique et céramique avec le  
15 solvant et le dispersant. Cette étape de broyage est réalisée au moyen d'un broyeur attriteur (représenté par la référence 1 sur la figure 1) ou par un broyeur en jarre.

L'ensemble ainsi obtenu est ensuite mélangé à  
20 des liants et plastifiants, grâce à un mélangeur, référencé 2.

La (ou les) poudre(s) métallique(s), destinée(s) à former la matrice métallique de la suspension, peu(ven)t être, par exemple, une poudre de  
25 cuivre, d'aluminium, d'argent, d'or, de nickel, de titane, de chrome, de zinc ou encore d'un alliage de deux ou plusieurs de ces métaux.

Le (ou les) renfort(s) céramique(s) destiné(s) à former les renforts céramiques de cette  
30 suspension peu(ven)t être, par exemple, une poudre ou une fibre courte de graphite ou bien une poudre ou une

fibre courte à base de carbures, comme le carbure de silicium, de nitrures, comme le nitrure d'aluminium, ou encore d'oxydes, comme la silice ou le tungstate de zirconium.

5 Les renforts céramiques peuvent se présenter sous la forme de fibres ou bien de plaquettes ou encore de grains sensiblement sphériques, de diamètre compris entre environ 0,1  $\mu\text{m}$  et 100  $\mu\text{m}$ .

Les fibres sont généralement des fibres  
10 courtes d'un diamètre de 10 nm à 10  $\mu\text{m}$ , et d'une longueur de 100 nm à 10 mm.

Ces renforts de céramique peuvent être enrobés d'une couche de matériau métallique, tel que du cobalt, du nickel, de l'argent ou de l'or. Dans ce cas,  
15 l'épaisseur de l'enrobage métallique est d'au moins 0,01  $\mu\text{m}$ . Cet enrobage peut être réalisé par immersion des renforts céramiques dans un bain électrolytique. Cet enrobage a l'avantage d'améliorer la densification du matériau pendant l'étape de densification du film,  
20 et, en particulier, lorsque cette densification consiste en un frittage, car il permet d'augmenter l'interface métal/céramique.

La suspension mise en œuvre selon l'invention est une suspension ou système organique.

25 Ainsi, le solvant utilisé pour réaliser cette suspension S est un solvant organique, choisi généralement parmi les cétones, les alcools et leurs mélanges.

Le dispersant utilisé pour réaliser cette  
30 suspension a pour rôle d'assurer l'homogénéité et la stabilité de la suspension en développant des forces de

répulsion entre les renforts céramiques et les particules métalliques.

En d'autres termes, le dispersant assure une bonne stabilité et une bonne dispersion des particules entre elles. Le dispersant permet d'obtenir, après séchage, une bande homogène et compacte.

Ce dispersant est choisi parmi les tensioactifs, les macromolécules, comme l'huile de poisson, les esters phosphoriques, les polyacrylates, les sulfonates, les perfluorates et les acides à chaîne carbonée ayant de 2 à 30 atomes de carbone, comme par exemple l'acide oxalique et l'acide stéarique.

Le liant utilisé pour réaliser cette suspension a pour rôle d'assurer la cohésion de la bande (ou film), après évaporation du solvant. Ce liant est généralement un composé non-soluble dans l'eau choisi parmi les polyalcools, les composés vinyliques, tels que le polyvinyl-butyrac et les composés acryliques et leurs mélanges.

Le plastifiant utilisé dans cette suspension a pour rôle d'assurer une grande souplesse, une grande fluidité, à la bande ; cette souplesse est nécessaire lors du coulage en bande de la suspension et, ultérieurement, lors de la manipulation de la bande. Ce plastifiant peut être, par exemple, un polyéthylène glycol ou bien du dibutylphtalate.

En d'autres termes, la suspension contient également un plastifiant qui permet d'obtenir une bande, ou film mince, en cru souple et suffisamment solide pour être manipulable. En effet, le rapport

liant/plastifiant permet d'ajuster la cohésion mécanique de la bande et sa souplesse. Ces bandes peuvent donc être empilées et thermocompressées de façon à réaliser des empilements de bandes de compositions différentes. Cette solution n'est pas envisageable avec les procédés de l'art antérieur.

Notons, en outre, que le système, la suspension mise en œuvre selon l'invention, ne nécessite pas de lubrifiant.

10

La figure 2 représente schématiquement la deuxième étape du procédé de l'invention, c'est-à-dire l'étape de coulage en bande de la suspension. En effet, la suspension S réalisée lors de la première étape est coulée sur un banc de coulage 3 de façon à former une bande B, appelée aussi film mince. Le coulage en bandes consiste à couler la suspension S sur un support qui peut être, par exemple, une bande d'acier 8 ou un fil polymère, référencé 5 sur la figure 2. Pour permettre un coulage aisé de la suspension, celle-ci doit avoir une viscosité de l'ordre de 0,5 à 3 Pa.s.

20

Le coulage de la suspension est obtenu par le mouvement relatif entre un sabot 6 du banc de coulage et le support 5. Le sabot 6 comporte des couteaux 7, dont la hauteur est réglable. Ainsi, l'épaisseur du film peut être modifiée en changeant la hauteur entre ces couteaux 7 et le support 5. On peut ainsi obtenir, grâce à ce coulage en bande, une épaisseur de film très régulière.

25

Lorsque la suspension S a été coulée sous forme de bande B, celle-ci défile à l'intérieur d'un

30

séchoir 4, sous atmosphère contrôlée, afin d'en éliminer les composés organiques. Cette étape est appelée déliantage. Plus précisément, le déliantage thermique consiste à chauffer lentement la bande de matériau sous atmosphère contrôlée, dans un four ou séchoir 4 afin d'en éliminer les composés organiques contenus principalement le liant et le plastifiant. Par exemple, la vitesse de chauffe, dans le séchoir, est de l'ordre de 0,2 à 2°C/minute entre 100°C et 500°C.

10

Les figures 3A et 3B représentent deux modes de réalisation différents de la troisième étape du procédé de l'invention, c'est-à-dire l'étape de densification du film.

15

Cette étape de densification consiste à évaporer le solvant et à sécher le film mince obtenu après déliantage.

20

Cette étape de densification du film a pour rôle d'évaporer le solvant. Elle peut être réalisée, par exemple, de deux façons différentes : le film peut être densifié par frittage dans un four à passage ou dans un four discontinu, ou bien par un laminage à chaud, à l'aide d'un laminoir et d'un four de recuit.

25

La première variante, représentée sur la figure 3A, montre que le film B, obtenu après déliantage, est découpé en plaques P1 à Pn. Ces plaques sont introduites dans un four, référencé 9, sous une atmosphère contrôlée. Ce four peut être un four à passage ou bien un four discontinu. La densification par frittage est réalisée sous atmosphère contrôlée, ou sous atmosphère réductrice, comme par exemple

30

l'hydrogène, l'azote hydrogéné, l'argon ou bien l'argon hydrogéné, de façon à éviter l'oxydation du matériau.

La température de frittage dépend de la granulométrie et de la nature des poudres métalliques et des renforts céramiques. Par exemple, pour une  
5 poudre métallique en cuivre, la température est comprise entre 700°C et 1 080°C ; pour l'aluminium, la température est comprise entre 450°C et 650°C.

La seconde variante de l'étape de densification est représentée sur la figure 3B. Dans  
10 cette variante, le film B est introduit dans un laminoir 10, placé au sein d'un four de recuit 11. Le film B est alors laminé à chaud, dans le four 11, sous atmosphère contrôlée. La découpe du film B en plaques  
15 P1, P2,... est s'effectuée en sortie du four de recuit 11.

Ce mode de densification par laminage à chaud et recuit du film permet d'améliorer la densification du matériau sous l'action de la pression et de la  
20 température. Cette variante est donc particulièrement bien adaptée aux composites métal/céramique qui se densifient mal par un frittage naturel et aux composites constitués de métaux ductiles, comme le cuivre, l'aluminium ou l'or.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication de films minces en composite métal/céramique, caractérisé en ce qu'il  
5 consiste à :

a) préparer une suspension (S) dans un solvant organique à partir d'un mélange sensiblement homogène de renforts céramiques de particules métalliques, d'un liant, d'un plastifiant et d'un  
10 dispersant, les particules métalliques constituant au moins 5 % en masse de la suspension ;

b) effectuer un coulage en bande de la suspension (S) pour former un film mince (B), puis effectuer un déliantage de ce film mince ;

15 c) réaliser la densification du film mince délianté dans un four.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la suspension (S) a une viscosité comprise entre 0,5 et 3 Pa.s.

20 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la suspension (S) est réalisée en mélangeant :

- au moins une poudre métallique et au moins un renfort céramique, constituant ensemble environ 30 à  
25 60 % du volume total de la suspension ;

- un solvant organique constituant environ 15 à 45 % du volume de la suspension ;

- un liant et un plastifiant constituant environ 30 à 70 % du volume de la suspension ;

- un dispersant représentant environ 0,1 à 2 % de la masse des renforts céramiques et poudres métalliques ; et

- des additifs représentant environ 0,01 à 2 % de la masse des renforts céramiques et des poudres métalliques.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le liant est un composé non soluble dans l'eau choisi parmi les polyalcools, les composés vinyliques, les composés acryliques et leurs mélanges.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel le solvant organique est choisi parmi les cétones, les alcools et leurs mélanges.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel le dispersant est choisi parmi les tensioactifs, les macromolécules comme l'huile de poisson, les esters phosphoriques, les polyacrylates, les sulfonates, les perfluorates et les acides à chaîne carbonée de 2 à 30 atomes de carbone.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 6, caractérisé en ce que la poudre métallique est une poudre de cuivre, d'aluminium, d'argent, d'or, de nickel, de titane, de chrome, de zinc ou d'un alliage de deux ou plusieurs de ces matériaux.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 7, caractérisé en ce que le renfort céramique est une poudre et/ou une fibre courte de graphite, de carbures, de nitrures ou d'oxydes.



9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la densification du film consiste en un frittage du film dans un four.

5 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la densification du film consiste en un laminage à chaud et un recuit du film.

10 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 10, caractérisé en ce que la préparation de la suspension consiste :

- à broyer en jarre ou par attrition les poudres métallique et céramique avec le solvant et le dispersant ; puis

15 - à ajouter et à mélanger à cette substance un liant et un plastifiant.

12. Procédé de préparation d'une pièce en composite à structure stratifiée dans lequel on forme plusieurs films minces conformément aux étapes a) et b)  
20 de la revendication 1, on empile lesdits films minces, et on soumet l'empilement à une thermocompression.

13. Procédé selon la revendication 12, dans lequel les films minces ont des compositions différentes.

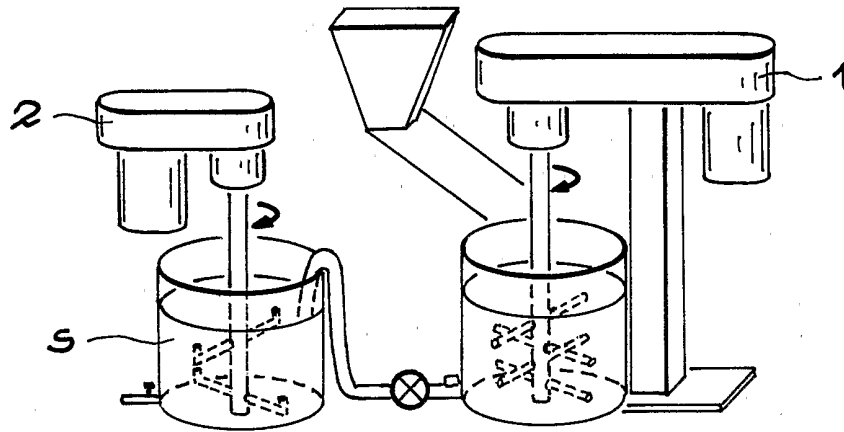


FIG. 1

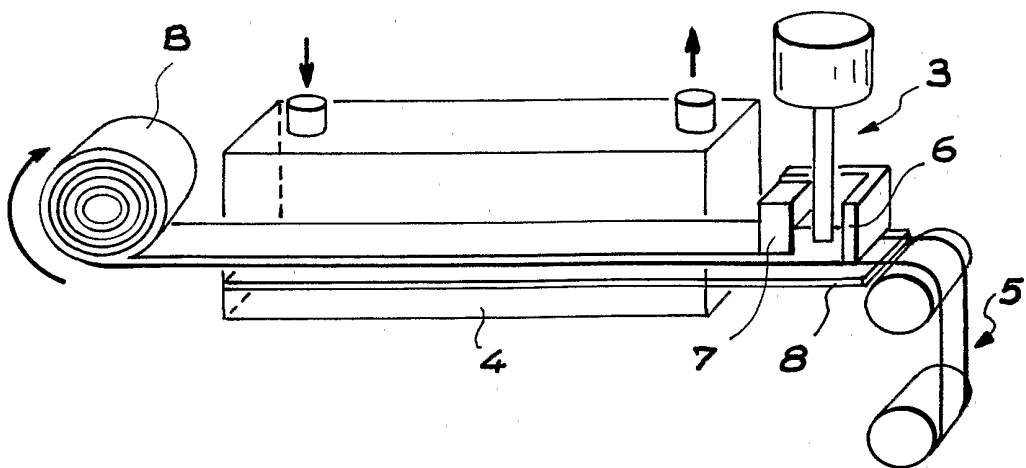


FIG. 2

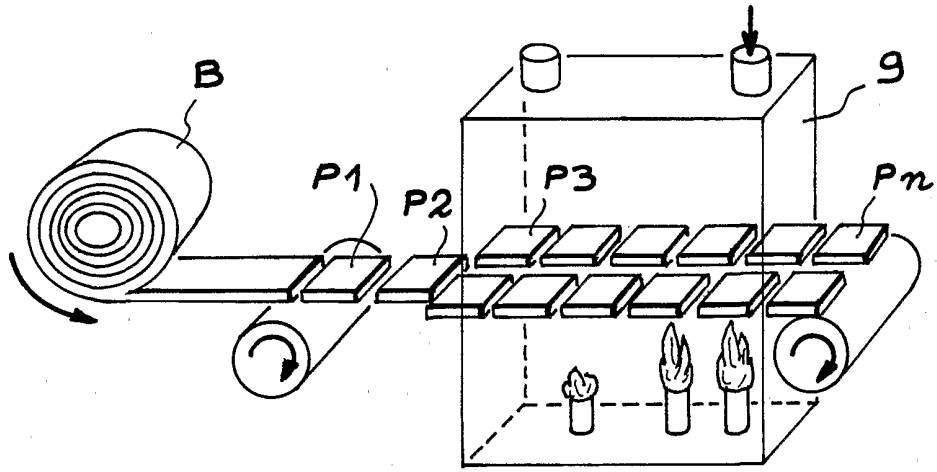


FIG. 3A

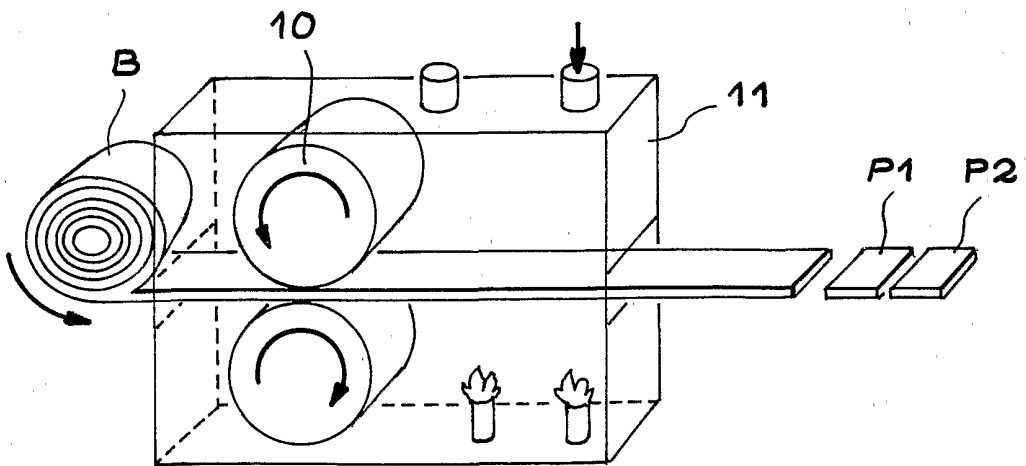


FIG. 3B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 01/03855

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 B22F3/22		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 B22F C22C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	US 6 261 336 B1 (BEHI MOHAMMAD ET AL, LAKE HIAWATHA, US) 17 July 2001 (2001-07-17) * the whole document *	1, 9
A	EP 0 294 198 A (MIXALLOY LTD, GB) 7 December 1988 (1988-12-07) * the whole document *	1, 3, 4, 7-9
A	US 4 772 322 A (BELLIS JOHN ET AL, WREXHAM, GB) 20 September 1988 (1988-09-20) * the whole document *	1, 3, 8-10
A	US 5 473 008 A (HESSEL FRIEDRICH ET AL, MAINZ, DE) 5 December 1995 (1995-12-05) cited in the application * the whole document *	1, 2, 4-6, 9
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
° Special categories of cited documents :		
*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  15 April 2002		Date of mailing of the international search report  25/04/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Peis, S

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 01/03855

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 002 710 A (SHANEFIELD DANIEL J ET AL, PRINCETON, US) 26 March 1991 (1991-03-26) cited in the application * the whole document * -----	1,3
A	DATABASE WPI Section EI, Week 199714 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class V01, AN 1997-153039 XP002196023 & RU 2 064 700 C (SEMETSKAYA N M), 27 July 1996 (1996-07-27) abstract -----	1,12,13
A	RU 2 064 700 C (SEMETSKAYA NATALIYA M ;SEMETSKIJ IGOR M (RU) ) 27 July 1996 (1996-07-27) * the whole document * -----	12

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No  
 PCT/FR 01/03855

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6261336	B1	17-07-2001	WO 0209900 A2	07-02-2002
EP 0294198	A	07-12-1988	AT 102658 T	15-03-1994
			AU 606164 B2	31-01-1991
			AU 1740288 A	08-12-1988
			CA 1293130 A1	17-12-1991
			DE 3888238 D1	14-04-1994
			DE 3888238 T2	16-06-1994
			EP 0294198 A2	07-12-1988
			JP 1058479 A	06-03-1989
			KR 9505072 B1	18-05-1995
			US 4832705 A	23-05-1989
			ZA 8803857 A	29-03-1989
US 4772322	A	20-09-1988	AT 50189 T	15-02-1990
			CA 1293352 A1	24-12-1991
			DE 3761619 D1	15-03-1990
			EP 0246844 A1	25-11-1987
			JP 63022839 A	30-01-1988
US 5473008	A	05-12-1995	DE 4316924 A1	24-11-1994
			CA 2123966 A1	21-11-1994
			DE 59405335 D1	09-04-1998
			DK 625489 T3	07-12-1998
			EP 0625489 A1	23-11-1994
			ES 2115801 T3	01-07-1998
US 5002710	A	26-03-1991	NONE	
RU 2064700	C	27-07-1996	RU 2064700 C1	27-07-1996

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Internationale No  
PCT/FR 01/03855

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 B22F3/22

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 B22F C22C

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 réalisable, termes de recherche utilisés)  
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
P, X	US 6 261 336 B1 (BEHI MOHAMMAD ET AL, LAKE HIAWATHA, US) 17 juillet 2001 (2001-07-17) * the whole document *	1, 9
A	EP 0 294 198 A (MIXALLOY LTD, GB) 7 décembre 1988 (1988-12-07) * the whole document *	1, 3, 4, 7-9
A	US 4 772 322 A (BELLIS JOHN ET AL, WREXHAM, GB) 20 septembre 1988 (1988-09-20) * the whole document *	1, 3, 8-10
A	US 5 473 008 A (HESSEL FRIEDRICH ET AL, MAINZ, DE) 5 décembre 1995 (1995-12-05) cité dans la demande * the whole document *	1, 2, 4-6, 9
	-/--	

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

15 avril 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

25/04/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Peis, S

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

e Internationale No  
PCT/FR 01/03855

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>US 5 002 710 A (SHANEFIELD DANIEL J ET AL, PRINCETON, US) 26 mars 1991 (1991-03-26) cité dans la demande * the whole document *</p> <p style="text-align: center;">----</p>	1,3
A	<p>DATABASE WPI Section EI, Week 199714 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class V01, AN 1997-153039 XP002196023 &amp; RU 2 064 700 C (SEMETSKAYA N M), 27 juillet 1996 (1996-07-27) abrégé</p> <p style="text-align: center;">----</p>	1,12,13
A	<p>RU 2 064 700 C (SEMETSKAYA NATALIYA M ;SEMETSKIJ IGOR M (RU) ) 27 juillet 1996 (1996-07-27) * the whole document *</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	12



RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

le Internationale No  
PCT/FR 01/03855

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 6261336	B1	17-07-2001	WO 0209900 A2	07-02-2002
EP 0294198	A	07-12-1988	AT 102658 T	15-03-1994
			AU 606164 B2	31-01-1991
			AU 1740288 A	08-12-1988
			CA 1293130 A1	17-12-1991
			DE 3888238 D1	14-04-1994
			DE 3888238 T2	16-06-1994
			EP 0294198 A2	07-12-1988
			JP 1058479 A	06-03-1989
			KR 9505072 B1	18-05-1995
			US 4832705 A	23-05-1989
			ZA 8803857 A	29-03-1989
US 4772322	A	20-09-1988	AT 50189 T	15-02-1990
			CA 1293352 A1	24-12-1991
			DE 3761619 D1	15-03-1990
			EP 0246844 A1	25-11-1987
			JP 63022839 A	30-01-1988
US 5473008	A	05-12-1995	DE 4316924 A1	24-11-1994
			CA 2123966 A1	21-11-1994
			DE 59405335 D1	09-04-1998
			DK 625489 T3	07-12-1998
			EP 0625489 A1	23-11-1994
			ES 2115801 T3	01-07-1998
US 5002710	A	26-03-1991	AUCUN	
RU 2064700	C	27-07-1996	RU 2064700 C1	27-07-1996