

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 969 124 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
05.01.2000 Bulletin 2000/01

(51) Int. Cl.⁷: **C25D 3/56, C25D 7/06**

(21) Numéro de dépôt: **98202208.9**

(22) Date de dépôt: **30.06.1998**

(84) Etats contractants désignés:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**

Etats d'extension désignés:

AL LT LV MK RO SI

(71) Demandeur:

**Cockerill Mechanical Industries
en abrégé C.M.I.
4100 Seraing (BE)**

(72) Inventeur: **Leblanc, Philippe
4020 Liège (BE)**

(74) Mandataire:

**Callewaert, Jean et al
Gevers & Vander Haeghen,
Patent Attorneys,
Rue de Livourne 7
1060 Brussels (BE)**

(54) **Procédé et dispositif pour le dépôt d'un alliage de zinc et de nickel sur un substrat**

(57) Procédé et dispositif pour le dépôt en continu par voie électrolytique d'un alliage de zinc et de nickel sur un substrat conducteur d'électricité, tel qu'une tôle d'acier, se déplaçant en regard d'une anode dans un électrolyte contenant du sulfate de zinc, du sulfate de nickel et de l'acide sulfurique, suivant lequel on règle la concentration en zinc de 50 à 80 g/l, celle du nickel de 70 à 120 g/l et celle de l'acide sulfurique de 5 à 20 g/l et en ce que l'on fait circuler l'électrolyte par rapport au substrat à une vitesse de 0,5 à 10 m/s.

EP 0 969 124 A1

Description

[0001] La présente invention est relative à un procédé pour le dépôt, en continu, par voie électrolytique d'un alliage de zinc et de nickel sur un substrat conducteur d'électricité, tel qu'une tôle d'acier, se déplaçant en regard d'une anode dans un électrolyte contenant du sulfate de zinc, du sulfate de nickel et de l'acide sulfurique.

[0002] Dans les procédés connus jusqu'à présent, faisant usage d'un bain électrolytique du type précité, on peut atteindre une densité de courant de tout au plus 108 A/dm² sur des lignes d'électrodéposition en continu. Cette limite impose un frein relativement important à la productivité et se situe relativement loin de ce que pourraient supporter les lignes d'électrozingage actuelles. De plus, les rendements cathodiques à ces densités de courant sont généralement situés en dessous de 85 %.

[0003] Par ailleurs, dans ces procédés connus, un problème se pose pour maîtriser convenablement l'homogénéité des dépôt d'un alliage de zinc et de nickel ainsi que pour garantir les caractéristiques d'adhérence.

[0004] Un des buts essentiels de la présente invention est de proposer un procédé permettant de remédier aux différents problèmes précités.

[0005] Ainsi, l'invention vise plus particulièrement un accroissement de la productivité d'au moins 40 % on augmentant sensiblement la densité de courant tout on améliorant le rendement cathodique au-delà de 90 %.

[0006] A cet effet, suivant l'invention, on maintient, dans le bain électrolytique, une concentration en zinc de 50 à 80 g/l, une concentration en nickel de 70 à 120 g/l et une concentration en acide sulfurique de 5 à 20 g/l et l'on fait circuler l'électrolyte par rapport au substrat à une vitesse de 0,5 à 10 m/s.

[0007] Avantagusement, on maintient l'électrolyte à une température de 50 à 70°C.

[0008] Suivant une forme de réalisation particulièrement avantageuse, on fait usage d'un électrolyte sensiblement exempt de chlorure et/ou de sodium.

[0009] Suivant une forme de réalisation préférée de l'invention, on crée un courant d'électrolyte turbulent et sensiblement homogène contre la face du substrat dirigée vers l'anode suivant une direction perpendiculaire à la direction de déplacement du substrat dans l'électrolyte.

[0010] L'invention concerne également une cellule d'électrolyse, notamment pour la mise en oeuvre du procédé précité.

[0011] Cette cellule comprend une anode fixe, des moyens permettant de déplacer un substrat conducteur d'électricité, formant cathode, on regard de cette anode, et des moyens pour faire circuler l'électrolyte dans un espace ayant l'allure d'une fente ménagée entre le substrat et l'anode et présentant une épaisseur sensiblement constante.

[0012] Cette cellule d'électrolyse est caractérisée par le fait qu'elle comprend un injecteur agencé à au moins une des extrémités ouvertes de cet espace et s'étendant sur sensiblement toute la largeur de ce dernier, cet injecteur étant tel à pouvoir répartir l'électrolyte sous forme d'une couche relativement mince et sensiblement homogène on formant un courant turbulent sur toute la longueur et la largeur de l'espace séparant l'anode du substrat.

[0013] D'autres détails et particularités de l'invention ressortiront de la description, donnée ci-après, à titre d'exemple non limitatif de quelques formes de réalisation particulières du procédé et du dispositif suivant l'invention, avec référence aux dessins annexés.

La figure 1 est une vue schématique et en coupe des parties essentielles d'une cellule radiale d'électrolyse pouvant être utilisée pour l'application du procédé suivant l'invention.

La figure 2 est, à plus grande échelle, une vue de face, suivant la ligne II-II de la figure 1 d'une partie essentielle de la cellule radiale, telle que montrée en coupe à la figure 1.

La figure 3 est une représentation sous forme d'un graphique d'un exemple de répartition de vitesse de l'électrolyte entre le substrat et l'anode.

La figure 4 est une vue schématique d'une cellule d'électrolyse associée à une installation de régénération de l'électrolyte.

[0014] Dans les différentes figures, les mêmes chiffres de référence concernent des éléments identiques ou analogues.

[0015] Le procédé suivant l'invention concerne tout d'abord un procédé électrolytique pour le dépôt en continu d'un alliage de zinc et de nickel sur un substrat conducteur d'électricité, notamment une bande continue d'une tôle d'acier, à partir d'un bain d'électrolyse maintenu à une température de 50 à 70°C et constitué essentiellement de sulfate de zinc avec une concentration en zinc de 50 à 80 g/l, de sulfate de nickel avec une concentration en nickel de 70 à 120 g/l et d'acide sulfurique avec une concentration de 5 à 20 g/l.

[0016] Cet électrolyte est mis en circulation dans le bain avec une vitesse relative de 0,5 m/s à 10 m/s par rapport au substrat.

[0017] Le substrat conducteur d'électricité se déplace à une certaine vitesse on regard d'une anode fixe, insoluble dans l'électrolyte. Cette vitesse peut généralement varier entre 0 et 200 m/min, de préférence entre 100 et 200 m/min.

Pour ce qui concerne l'anode, il peut, par exemple, s'agir d'une anode en platine, en oxyde d'iridium ou en acier inoxydable.

[0018] Ainsi, la vitesse de circulation de l'électrolyte en regard du substrat dépend de la vitesse de défilement du substrat et du sens suivant lequel cette circulation a lieu.

5 **[0019]** Avantageusement, la vitesse relative de l'électrolyte par rapport au substrat est de 1,5 à 7 m/s avec un optimum situé entre 2,5 et 5 m/s.

[0020] En ce qui concerne la composition du bain électrolytique, celui-ci est un électrolyte sulfate qui est avantageusement constitué de 50 à 65 g/l de zinc, de 70 à 90 g/l de nickel et de 5 à 15 g/l d'acide sulfurique, avec une préférence de 8 à 12 g/l d'acide sulfurique.

10 **[0021]** De plus, la teneur en sodium est de tout au plus 10 g/l et avantageusement de moins de 5 g/l avec une préférence prononcée pour un bain électrolytique exempt de sodium.

[0022] Par ailleurs, à l'aide d'instruments adaptés, connus en soi et non représentés aux figures, on maintient un rapport nickel/zinc compris entre 1 et 2, plus particulièrement entre 1,2 et 1,8 avec une préférence dans l'intervalle de 1,25 à 1,5 qui donne un dépôt présentant d'excellentes propriétés.

15 **[0023]** Par le procédé suivant l'invention, la densité de courant peut varier de 40 à 200 A/dm² sur une ligne industrielle, mais est généralement comprise entre 60 et 150 A/dm² en donnant des rendements supérieurs à 90 % pour une densité comprise entre 70 et 140 A/dm².

[0024] En faisant usage d'un bain électrolytique, tel que défini ci-dessus, soumis à une vitesse d'écoulement uniformément répartie et constante entre l'anode fixe et le substrat se déplaçant à une distance constante en regard de cette anode et formant cathode, il est possible de réaliser un dépôt d'alliage de zinc-nickel sur la surface du substrat dirigée vers l'anode contenant entre 10,5 et 13 % de nickel et ce quelle que soit l'épaisseur de la couche de ce dépôt, qui peut varier entre de larges limites, notamment de 1 à 10 µm.

20 **[0025]** Pour la régénération de l'électrolyte et maintenir en permanence la composition de sulfate de zinc, de sulfate de nickel et d'acide sulfurique dans les limites données ci-dessus, on fait usage de particules de zinc métallique mises en solution par l'addition d'un catalyseur, tel que des ions de chrome et de molybdène sous forme de sulfate de chrome et de molybdate de sodium.

[0026] A cet égard, suivant l'invention, il a été constaté que l'on obtient un enrichissement rapide en zinc du bain électrolytique malgré la présence de sulfate de nickel jouant un rôle d'inhibiteur dans la réaction de dissolution du zinc.

25 **[0027]** La teneur en molybdène est généralement maintenue à une concentration inférieure à 50 ppm et celui du chrome à une concentration inférieure à 50 ppm.

[0028] Comme indiqué ci-dessus, le zinc est mis en solution à partir de granules de zinc métallique alors que le nickel est dosé sous forme d'une pâte de NiCO₃ hydratée.

[0029] Les figures annexées sont relatives à une cellule électrolytique qui convient particulièrement bien pour l'application du procédé tel que décrit ci-dessus.

35 **[0030]** Il s'agit d'une cellule radiale comprenant un tambour 1 tournant autour d'un axe horizontal 2 dont la paroi cylindrique 3 est réalisée en une matière conductrice d'électricité, telle que de l'acier inoxydable ("Inox").

[0031] Cette paroi cylindrique 3 fait fonction de cathode et a été mise à un potentiel négatif.

[0032] A partir d'un rouleau déflecteur 4, le substrat 5, sur lequel le dépôt de l'alliage zinc-nickel doit être formé et qui est généralement constitué d'une tôle d'acier, est appliqué contre la partie inférieure de la surface de la paroi cylindrique 3 tournant dans le sens de la flèche 6 à travers d'un électrolyte 7 contenu dans un bac d'allure semi-cylindrique 8 réalisé en une matière conductrice d'électricité et insoluble dans l'électrolyte 7. Ce bac forme anode et s'étend coaxialement autour du tambour 1 à une distance constante de la paroi cylindrique 3 de ce dernier, par exemple de l'ordre de 2 à 5 cm, en ménageant ainsi entre ce bac 8 et le substrat 5 un espace 10 en forme de fente.

45 **[0033]** Des moyens sont prévus pour faire circuler l'électrolyte à travers cet espace 10. Cette circulation peut être à co-courant, à contre-courant ou même à co-courant et contre-courant par rapport au sens de déplacement du substrat 5 dans cet espace 10.

[0034] Une préférence est toutefois donnée à une circulation à contre-courant comme montré par la flèche 11 sur la figure 1. A cet égard, l'électrolyte 7 est injecté à haute vitesse à l'aide d'injecteurs spéciaux 9 dans cet espace 10 à l'endroit de sortie du substrat 5 du bac 8 pour être récupéré, par débordement, dans un collecteur 12 au bord opposé du bac 8 et alors être recirculé, par une conduite et un système de pompe, vers l'injecteur 9.

50 **[0035]** Cet injecteur 9 comprend un élément tubulaire, formé d'un tuyau horizontal d'alimentation 13, dont une des extrémités 14 est raccordée à une arrivée pour l'électrolyte recyclé et dont l'autre extrémité 15 est fermée. Ce tuyau d'alimentation 13 est connecté latéralement à un caisson-tampon 16 allongé, sensiblement de même longueur que le tuyau d'alimentation 13 et s'étendant le long de ce dernier, par des tubes de raccord 13' répartis à des distances constantes entre le tuyau d'alimentation 14 et le caisson 16 suivant leur longueur. Le caisson 16 comprend une partie en forme d'entonnoir 16' s'étendant également sur toute sa longueur. Le fond de cette partie 16' présente une fente de distribution, formant une tête d'injection, par laquelle l'électrolyte peut quitter le caisson 16 sous forme d'une lame homogène. De cette façon, on crée un écoulement de l'électrolyte à une vitesse et un débit constants en tous les points de

cette fente sur toute la largeur de l'espace 10 ménagé entre le tambour 1 et le bac à électrolyte 8.

[0036] La figure 3 est un graphique illustrant la répartition de la vitesse sur la largeur de l'espace 10. En ordonnée est donnée la vitesse relative en m/min d'un substrat formé d'une bande continue et, en abscisse, la largeur de cette bande. L'ordonnée indique l'axe 26 de la bande, tandis que les deux lignes en traits mixtes 29 de part et d'autre de cet axe 28 et parallèles à ce dernier indiquent les deux rives de la bande

[0037] La figure 4 est une représentation schématique d'une cellule d'électrolyse combinée à une installation de régénération de l'électrolyte.

[0038] Cette installation comprend deux réacteurs distincts 17 et 18 reliés chacun à un bac de stockage 27 par une conduite 19 respectivement 21 sur laquelle est branchée une pompe 20 à débit variable, respectivement 22.

[0039] Le réacteur 17 contient par exemple du zinc conditionné sous forme de granules de granulométrie donnée. Au moyen de la pompe 20, l'électrolyte provenant du bac de stockage 27 est pompé dans le réacteur 17 et est recirculé vers ce bac 27 par une conduite 23.

[0040] Moyennant l'ajout d'une combinaison de chrome, sous forme de sulfate, et de molybdène, sous forme de molybdate de sodium, le zinc est mis en solution et ceci malgré la présence de sulfate de nickel jouant un rôle d'inhibiteur de réaction. De cette façon, on obtient un enrichissement permanent et régulier en ions zinc du bain d'électrolyse dans le bac de stockage 27.

[0041] Dans le deuxième réacteur 18, qui est également relié au bac de stockage 27 par une conduite 21 sur laquelle est branchée une pompe 22, on introduit de l'électrolyte appauvri en zinc et en nickel et on y dissout du nickel soigneusement dosé sous forme de pâte de NiCO_3 hydraté.

[0042] Comme pour le réacteur 17, l'électrolyte ainsi enrichi en nickel est recyclé vers le bac de stockage 27 à travers une conduite 24.

[0043] Grâce au fait qu'une circulation relativement intense est créée à travers le bac 8 par l'injecteur 9, qui introduit l'électrolyte à grande vitesse dans l'espace 10, et par le collecteur 12, qui est relié à cet injecteur 9 par une conduite 25 sur laquelle est branchée une pompe 26, on maintient une composition homogène de l'électrolyte dans l'espace 10.

[0044] Ci-après sont donnés des exemples concrets de réalisation permettant d'illustrer davantage le procédé suivant l'invention.

Exemple 1

[0045] Cet exemple a été réalisé dans une cellule radiale, du type tel que représenté aux figures, sur une bande d'acier d'une épaisseur de 0,8 mm et d'une largeur de 1256 mm.

[0046] L'acier utilisé pour cet essai avait une limite d'élasticité de 140 N/mm².

Paramètres de travail	
Concentration en Zn^{2+}	57 g/l
Concentration en Ni^{2+}	82 g/l
J en A/dm ²	140
Additifs autres que Zn et Ni	Aucun
Flux d'électrolyte	environ 4 m/s avec répartition homogène à turbulence contrôlée et à contre-courant.
Température	60°C
Résultats	
Rendement réel	de 82 à 90% selon la température pour des poids de couche de 40 g/m ² et de 90 à 97% en 20 g/m ²
% Ni	12,3
Texture cristalline	Texture gamme $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$
Adhérence	Excellente, rien ne se décolle par essai de flexion à 180°
	"Diamond shot testing" excellent sans précouche (maximum 2,5 mm ² de peinture ôtée)

[0047] Résistance au brouillard salin selon la norme ASTM B117-90 : Plus de 80 h/μ.

Exemple 2

[0048] Cet exemple a été appliqué dans une cellule verticale à anode insoluble en titane oxyde d'iridium sur le côté d'une bande d'acier destinée à former la face visible d'une carrosserie automobile.

Paramètres de travail	
Type de cellule	Verticale (co-courant)
Concentration en Zn^{2+}	62 g/l
Concentration en Ni^{2+}	92 g/l
J en A/dm^2	140
Flux	3 m/s
Acidité	11,5 g/l
Température	60°C
Résultats	
Rendement	98% pour du 20 g/m ² , 90% pour 40 g/m ²
% Ni	11,1 pour du 20 g/m ² , 12,5 pour du 40 g/m ²
Texture cristalline	Texture gamma Ni_5Zn_{21}
Adhérence	Excellente, rien ne se décolle par essai de flexion à 180° "Diamond shot testing" excellent sans précouche (maximum 3,2 mm ² de peinture ôtée)

Exemple 3

[0049] Cet exemple a également été réalisé dans une cellule verticale, cette fois sur une bande d'acier rephosphoré.

Paramètres de travail	
Type de cellule	verticale
Concentration en Zn	52 g/l
Concentration en Ni	71,5 g/l
J en A/dm^2	60
Sodium	0 g/l
Flux	1 m/s (co-courant)
Température	60°C.
Résultats	
Rendement	94% pour un poids de douche de 40 g/m ²
%Ni	11,9
Texture	Gamme Ni_5Zn_{21}
Adhérence	Tests d'emboutissabilité réussis

[0050] Résistance au brouillard salin selon la norme ASTM B117-90 : Plus de 80h/μ.

[0051] Il est bien entendu que l'invention n'est pas limitée à un procédé appliqué dans une cellule d'électrolyse déter-

minée mais peut en principe être réalisé dans tout type de cellule d'électrolyse convenant pour une électrolyse à haute densité de courant.

Revendications

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

1. Procédé et dispositif pour le dépôt en continu par voie électrolytique d'un alliage de zinc et de nickel sur un substrat conducteur d'électricité, tel qu'une tôle d'acier, se déplaçant en regard d'une anode dans un électrolyte contenant du sulfate de zinc, du sulfate de nickel et de l'acide sulfurique, caractérisé en ce que l'on règle la concentration en zinc de 50 à 80 g/l, celle du nickel de 70 à 120 g/l et celle de l'acide sulfurique de 5 à 20 g/l et en ce que l'on fait circuler l'électrolyte par rapport au substrat à une vitesse de 0,5 à 10 m/s.
2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'on maintient l'électrolyte à une température de 50 à 70°C.
3. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'on fait usage d'un électrolyte sensiblement exempt de chlorure.
4. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on maintient la concentration en acide sulfurique entre 5 et 15 g/l et de préférence entre 8 et 12 g/l.
5. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on maintient la concentration en zinc de l'électrolyte entre 50 et 65 g/l et celle du nickel entre 70 et 90 g/l.
6. Procédé suivant la revendication 5, caractérisé en ce que l'on maintient dans l'électrolyte un rapport nickel/zinc compris entre 1 et 2, plus particulièrement entre 1,2 et 1,8 et de préférence, entre 1,25 et 1,5.
7. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'on maintient la température de l'électrolyte entre 55 et 63°C.
8. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'on maintient dans l'électrolyte une concentration en sodium inférieure à 10 g/l et de préférence inférieure à 5g/l.
9. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'on maintient une densité de courant entre le substrat et l'anode de 40 à 200 A/dm², plus particulièrement de 60 à 150 A/dm² et de préférence de 70 à 140 A/dm².
10. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'on fait circuler l'électrolyte à une vitesse de 1,5 à 7 m/s et de préférence entre 2,5 et 5 m/s.
11. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que l'on crée un courant d'électrolyte turbulent contre la face du substrat dirigée vers l'anode et sensiblement homogène suivant une direction perpendiculaire à la direction de déplacement du substrat dans l'électrolyte.
12. Cellule d'électrolyte, notamment pour la mise en oeuvre du procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 11, comprenant une anode fixe insoluble, des moyens permettant de déplacer un substrat conducteur d'électricité, formant cathode, en regard de cette anode, des moyens étant prévus pour faire circuler l'électrolyte dans une fente ménagée entre l'anode et le substrat, sensiblement parallèlement à la direction de déplacement de ce dernier, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un injecteur agencé à au moins une des extrémités de cette fente et s'étendant sur sensiblement toute la largeur de cette dernière, cet injecteur étant tel à pouvoir répartir sous forme d'une lame l'électrolyte d'une manière sensiblement homogène en formant un courant turbulent sur toute la longueur de cette fente séparant l'anode du substrat.
13. Cellule suivant la revendication 12, caractérisée en ce que l'injecteur comprend un élément tubulaire dont une des extrémités est raccordée à une arrivée pour l'électrolyte et dont l'autre extrémité est fermée, cet élément tubulaire étant connecté latéralement à un caisson tampon allongé s'étendant le long de cet élément tubulaire, par des tubes de raccord répartis le long de cet élément et du caisson suivant leur longueur, une fente de distribution s'étendant parallèlement à l'axe de ce caisson par laquelle l'électrolyte peut quitter le caisson sous forme d'une lame homogène à une vitesse et un débit constants d'électrolyte en tous points de cette fente.

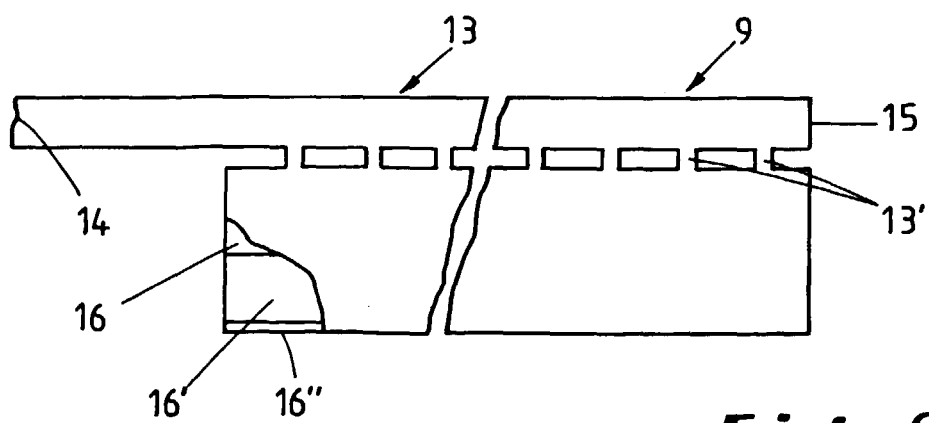
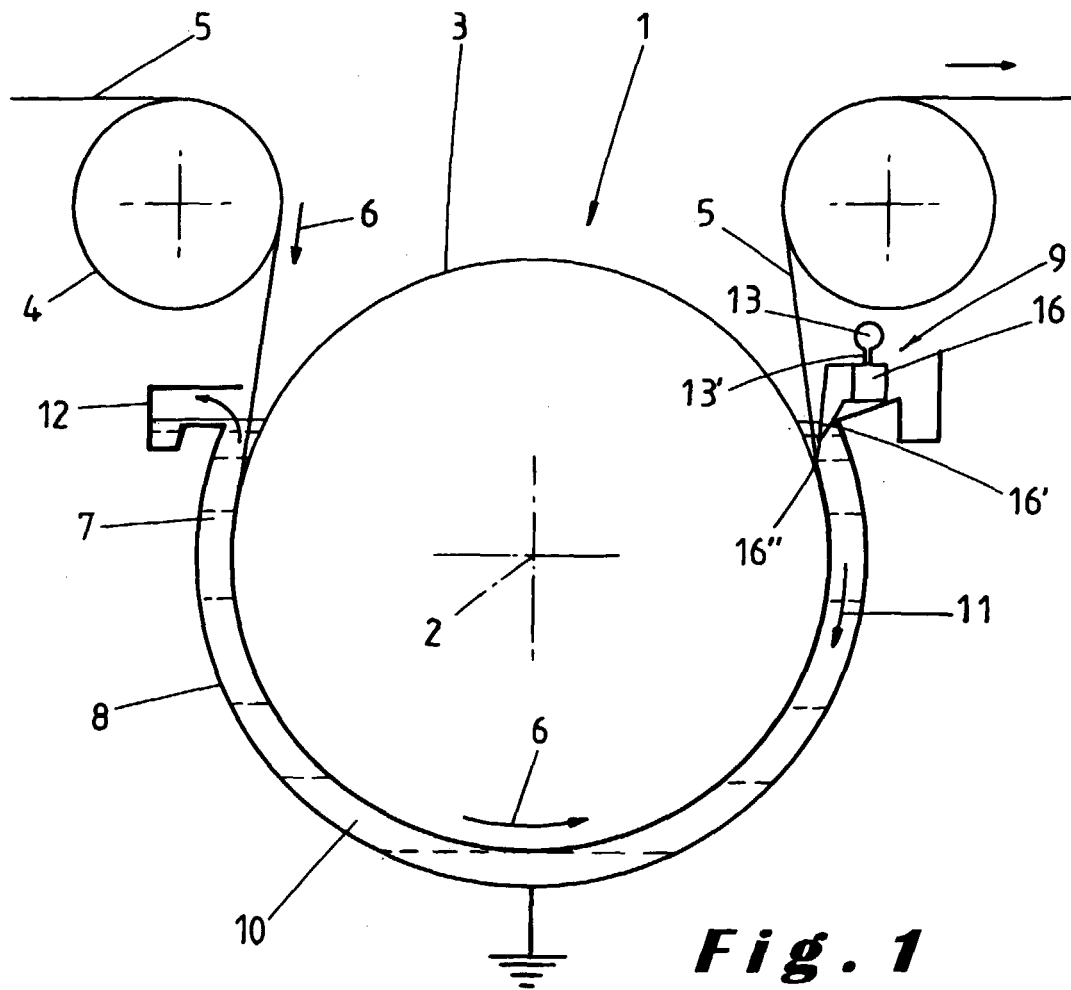


Fig. 2

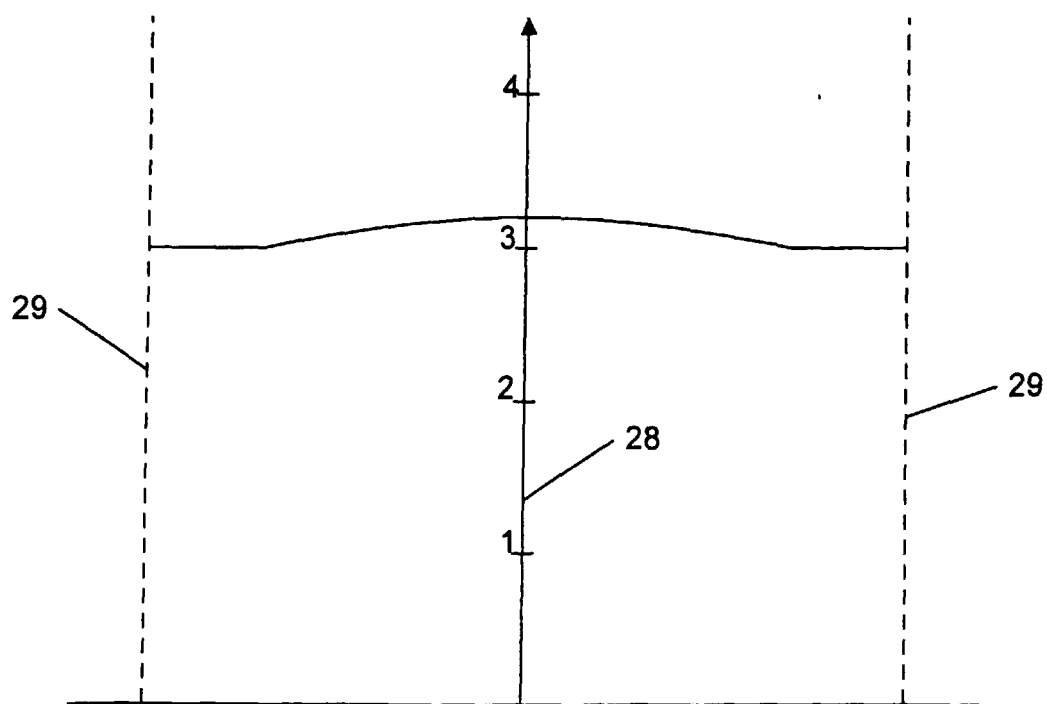


Fig. 3.

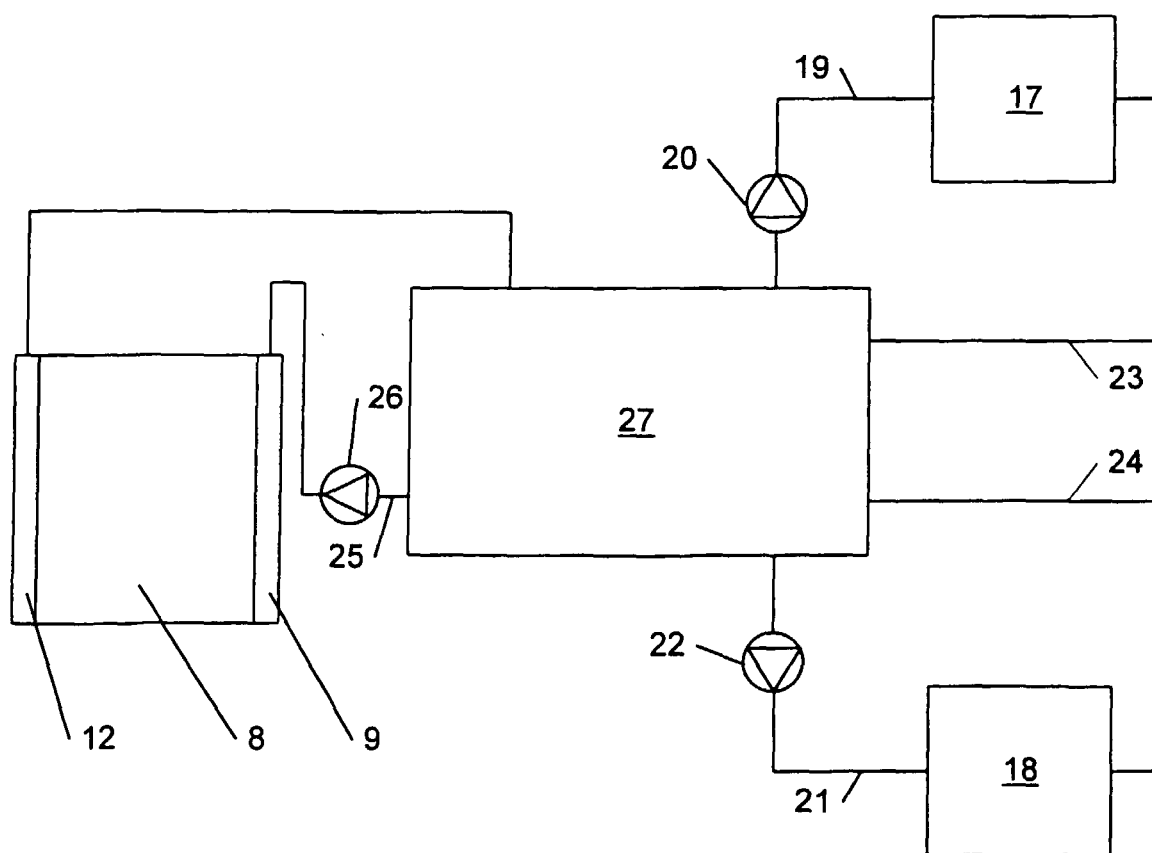


Fig. 4.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 98 20 2208

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.CI.6)
X	US 4 834 845 A (MUKO RYOICHI ET AL) 30 mai 1989 * le document en entier * ---	1-11	C25D3/56 C25D7/06
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 8730 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M11, AN 87-209807 XP002077421 & JP 62 136590 A (KAWASAKI STEEL CORP) , 19 juin 1987 * abrégé * ---	1-3,5-10	
A	EP 0 364 013 A (HOOGO VENS GROEP BV) 18 avril 1990 * colonne 3, ligne 28-57; figures 1,2 * -----	12,13	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CI.6)
			C25D
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 5 novembre 1998	Examineur Van Leeuwen, R
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
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			

EPO FORM 1503 03 82 (P04/C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 98 20 2208

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

05-11-1998

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4834845 A	30-05-1989	AU 588511 A	14-09-1989
		CA 1317559 A	11-05-1993
		DE 3879826 A	06-05-1993
		EP 0306782 A	15-03-1989
		JP 1132793 A	25-05-1989
EP 0364013 A	18-04-1990	NL 8802353 A	17-04-1990
		AU 626905 B	13-08-1992
		AU 4161889 A	29-03-1990
		CA 1336697 A	15-08-1995
		DE 68917672 D	29-09-1994
		DE 68917672 T	12-01-1995
		ES 2057093 T	16-10-1994
		JP 1975311 C	27-09-1995
		JP 2115393 A	27-04-1990
		JP 6094600 B	24-11-1994
		US 4990223 A	05-02-1991

EPO FORM P0460

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