



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 180 552 A1**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
20.02.2002 Bulletin 2002/08

(51) Int Cl.7: **C23C 8/58**

(21) Numéro de dépôt: **01402028.3**

(22) Date de dépôt: **26.07.2001**

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO SI

(72) Inventeurs:
• **Chomer, Stéphane
69610 Aveize (FR)**
• **Teil, Stephan
69600 Oullins (FR)**

(30) Priorité: **14.08.2000 FR 0010633**

(74) Mandataire: **CABINET BONNET-THIRION
12, Avenue de la Grande-Armée
75017 Paris (FR)**

(71) Demandeur: **CENTRE STEPHANOIS DE
RECHERCHES MECANIKES
HYDROMECHANIQUE ET FROTTEMENT Société
dite:
F-42160 Andrezieux Boutheon (FR)**

(54) **Procédé de traitement superficiel de pièces mécaniques soumises à la fois à l'usure et à la corrosion**

(57) Procédé de traitement superficiel de pièces mécaniques, permettant de conférer aux dites pièces une résistance élevée à l'usure et à la corrosion ainsi qu'une rugosité propice à la lubrification dans lequel on effectue consécutivement une nitruration des dites pièces suivie d'une oxydation des dites pièces, caractérisé en ce que ladite nitruration est mise en oeuvre par l'im-

mersion des dites pièces dans un bain de nitruration de sels fondus exempt d'espèces soufrées, à une température comprise entre environ 500°C et environ 700°C, et en ce que ladite oxydation est mise en oeuvre dans une dans une solution aqueuse oxydante à une température inférieure à environ 200°C.

EP 1 180 552 A1

Description

[0001] La présente invention concerne un procédé de traitement superficiel de pièces mécaniques soumises à la fois à l'usure et à la corrosion. Plus particulièrement, l'invention se rapporte à un procédé de traitement superficiel de pièces mécaniques soumises à la fois à l'usure et à la corrosion permettant de conférer aux dites pièces une résistance élevée à l'usure et à la corrosion ainsi qu'une rugosité propice à la lubrification. Plus précisément encore, l'invention a trait à un procédé de traitement superficiel de pièces mécaniques dont la lubrification doit être contrôlée de façon précise, et dont il faut par conséquent maîtriser la rugosité dans une fourchette étroite.

[0002] Il est bien connu que l'épaisseur du film d'huile à la surface d'une pièce dépend beaucoup de la rugosité de sa surface : une pièce parfaitement polie risquera de ne pas être mouillée par l'huile, alors que, à l'inverse, une pièce très rugueuse sera recouverte d'un film dont l'épaisseur sera inférieure à la hauteur des microreliefs, il en résultera des risques de grippage élevés.

[0003] Parmi les pièces qui pourront avantageusement être traitées selon la présente invention, on peut citer par exemple les tiges de vérins et les soupapes de moteurs thermiques. En ce qui concerne une tige de vérin, l'épaisseur du film d'huile à sa surface doit être parfaitement contrôlée ; trop faible, le contact tige-joint n'est plus lubrifié et il y a usure ; trop élevée, la fuite de lubrifiant qui en résulte altère les performances du vérin. En ce qui concerne une soupape de moteur thermique, le film d'huile assure à la fois les fonctions de lubrification et d'étanchéité dynamique dans le contact queue de soupape / guide de soupape ; une pièce trop polie fournira un film d'huile de faible épaisseur et la lubrification sera aléatoire, tandis qu'une rugosité élevée entraînera une consommation d'huile élevée et une perte de rendement du moteur.

[0004] De nombreuses solutions s'offrent à l'homme du métier quand il est en présence d'un organe qui doit à la fois résister à l'usure et à la corrosion. Il est ainsi courant d'utiliser des dépôts épais de «chrome dur» microfissurés. Ceux-ci présentent toutefois des inconvénients. Sur le plan technique, la présence d'une interface entre l'acier et le chrome peut être à l'origine d'écaillages dramatiques pour les fonctions recherchées, par ailleurs, dans le cas de pièces qui fonctionnent par intermittence comme certains vérins, il y a risque d'élimination du film résiduel de lubrifiant par les intempéries et donc corrosion. Sur le plan économique, ce procédé nécessite un dépôt suivi d'un usinage, ce qui en fait une solution onéreuse. Sur le plan de l'environnement enfin, le chromage est encore très largement réalisé à l'aide de bains contenant du chrome VI qui est un polluant majeur.

[0005] Une autre solution couramment utilisée consiste à nitrurer les pièces, puis à les oxyder ; ces deux opérations sont souvent suivies d'une étape d'imprégnation de la porosité superficielle avec un produit améliorant encore la résistance à la corrosion. Ces opérations sont conduites successivement, soit dans un bain de sels comme l'enseignent par exemple les brevets français FR-A-2 672 059 ou FR-A-2 679 258, soit dans une atmosphère gazeuse comme l'enseigne par exemple le brevet européen 0217420.

[0006] Cette opération combinée de nitruration et d'oxydation confère généralement une très bonne résistance à l'usure et à la corrosion, cependant, elle conduit systématiquement à une augmentation de la rugosité de la pièce, l'amenant à un niveau incompatible avec ce qui est requis par les applications relevant du champ de l'invention.

[0007] Cette augmentation de rugosité a conduit l'homme du métier à compléter ces procédés par une ou des phases de polissage plus ou moins poussées de sorte que l'on aboutit à des séquences telles que nitruration-oxydation-polissage, ou même nitruration-oxydation-polissage-oxydation. De tels procédés permettent de remplir efficacement la fonction lubrification, mais sont difficiles à appliquer industriellement car ils imposent une combinaison de technologies différentes (thermochimique et mécanique) qui les rend à la fois très onéreux et d'usage limité, il est en effet difficile de maîtriser par polissage la rugosité sur une pièce de forme complexe.

[0008] De façon surprenante, la Demanderesse a mis en évidence qu'il était possible d'obtenir à la fois une résistance élevée à l'usure et à la corrosion et une rugosité propice à la lubrification en conduisant les opérations de nitruration et d'oxydation dans des bains particuliers.

[0009] Les objets définis plus haut sont satisfaits par de la présente invention qui fournit un procédé de traitement superficiel de pièces mécaniques, permettant de conférer aux dites pièces une résistance élevée à l'usure et à la corrosion ainsi qu'une rugosité propice à la lubrification dans lequel on effectue consécutivement une nitruration de ladite pièce suivie d'une oxydation de ladite pièce, caractérisé en ce que ladite nitruration est mise en oeuvre par l'immersion de ladite pièce dans un bain de nitruration de sels fondus exempt d'espèces soufrées, à une température comprise entre environ 500°C et environ 700°C, et en ce que ladite oxydation est mise en oeuvre dans une solution aqueuse oxydante à une température inférieure à environ 200°C.

[0010] Pour être conforme à l'invention, le procédé doit respecter à la fois l'association consécutive d'une nitruration et d'une oxydation, les deux opérations étant conduites en phase liquide dans les conditions spécifiées ci-dessus.

[0011] Il ne s'agit cependant pas de l'association consécutive d'un procédé de nitruration particulier et d'un procédé d'oxydation particulier, mais bien d'un ensemble indissociable car, dans le cas du procédé conforme à l'invention, il existe une interaction très forte entre les deux.

[0012] Les deux étapes du procédé, à savoir l'étape de nitruration et l'étape d'oxydation, doivent répondre aux con-

EP 1 180 552 A1

ditions suivantes :

(1) L'opération de nitruration préalable (première étape) doit être exécutée dans un bain fondu exempt d'espèces soufrées.

La température du bain est comprise entre environ 500°C et 700°C, par exemple à une température comprise entre environ 590°C et 650°C.

Avantageusement, le bain comporte des cyanates et des carbonates alcalins et a la composition suivante:

$\text{Li}^+ = 0,2$ à 10%

$\text{Na}^+ = 10$ à 30 %

$\text{K}^+ = 10$ à 30%

$\text{CO}_3^{2-} = 25$ à 45 %

$\text{CNO}^- = 10$ à 40%

$\text{CN}^- < 0,5\%$

en poids

Par exemple, le bain de nitruration de sels fondus contient les ions suivants, en pourcentage en poids :

$\text{Li}^+ = 2,8$ à 4,2

$\text{Na}^+ = 16,0$ à 19,0

$\text{K}^+ = 20,0$ à 23,0

$\text{CO}_3^{2-} = 38,0$ à 43,0

$\text{CNO}^- = 12,0$ à 17,0

avec une quantité d'ions CN^- au plus égale à 0,5 % en poids.

Une agitation par de l'air comprimé sera avantageusement prévue.

Avantageusement, la durée d'immersion des pièces est au moins d'environ 10 minutes; elle peut aller jusqu'à plusieurs heures selon les besoins. Habituellement, la durée d'immersion des pièces est comprise entre environ 30 et 60 minutes.

(2) L'opération d'oxydation (deuxième étape) qui fait suite à la nitruration doit être conduite à une température inférieure à environ 200°C. La température du bain d'oxydation est de préférence comprise entre environ 110°C et 160°C. Mieux encore, la température du bain d'oxydation est comprise entre environ 125°C et environ 135°C.

La composition du bain est avantageusement la suivante :

- $\text{HO}^- = 10,0$ à 22%
 - $\text{NO}_3^- = 1,8$ à 11,8%
 - $\text{NO}_2^- = 0$ à 5,3%
 - $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 0,1$ à 1,9%
 - $\text{Cl}^- = 0$ à 1,0%
 - $\text{Na}^+ = 1,0$ à 38%
- en poids

Par exemple, la solution aqueuse oxydante contient les ions suivants, en pourcentage en poids :

OH^-	=	17 à 18,5
NO_3^-	=	4,0 à 5,5
NO_2^-	=	1,0 à 2,5
Cl^-	=	0,25 à 0,35
Na^+	=	25 à 29.

Par exemple, la solution aqueuse oxydante contient en outre 0,6 à 1,0 % en poids d'ions thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

La durée d'immersion des pièces dans le bain d'oxydation est avantageusement comprise entre environ 5 et 45 minutes.

Il est remarquable de constater que, après avoir été nitrurées puis oxydées conformément à l'invention, les pièces traitées peuvent ensuite subir une opération d'imprégnation avec la même efficacité que dans l'art antérieur. Bien que la rugosité finale soit nettement plus faible, l'affinité de la couche pour les produits d'imprégnation est au moins aussi élevée. Ce fait surprenant n'est encore pas expliqué scientifiquement à ce jour.

EP 1 180 552 A1

L'invention fournit également une pièce traitée par le procédé ci-dessus, dans laquelle ledit procédé a provoqué des modifications superficielles. La pièce selon l'invention est caractérisée en ce que sa rugosité a une valeur Ra inférieure à environ 0,5 µm et en ce que sa surface est exempte de "tables".

L'invention sera à présent décrite plus en détail dans les exemples non limitatifs suivants.

Exemple 1

[0013] Des éprouvettes parallélépipédiques de dimensions 30 x 18 x 8 mm ainsi que des bagues de diamètre 35 mm, toutes deux en acier non allié à 0,35 % de carbone et de rugosité initiale Rmax = 0,6 µm, ont été traitées en premier lieu dans un bain de sels de nitruration contenant en masse 19 % d'ions cyanates, 37 % d'ions carbonates et 3,5 % d'ions lithium, le reste étant des ions sodium et potassium. Les pièces ont été immergées pendant 40 minutes à la température de 630°C.

[0014] A leur sortie du bain, les pièces ont été refroidies dans une cuve d'eau puis lavées avant d'être immergées 15 minutes dans une saumure oxydante à 135°C constituée à raison de 85 kg du mélange de sels suivants (Tableau I) en % en poids pour 75 litres d'eau :

Tableau 1

HO ⁻	18%
NO ₂ ⁻	2%
NO ₃ ⁻	5%
S ₂ O ₃ ²⁻	1%
Cl ⁻	0,3%
Na ⁺	27%

[0015] Les pièces ont ensuite été lavées dans une eau à 80°C puis neutralisées dans une solution à base d'huile soluble à 40°C avant d'être séchées.

[0016] Les éprouvettes ont été caractérisées d'une part en rugosité et d'autre part en essais de frottement.

[0017] Les mesures de rugosité réalisées sur les pièces ainsi traitées sont regroupées dans le Tableau II et comparées à celles obtenues avec les procédés classiques répertoriés, N1, N2, 0x1 et 0x2 correspondant pour N1 à une nitruration selon FR 72 05 498, N2 à une nitruration selon (TF1), 0x1 à une oxydation selon FR 93 09814 et 02 à une oxydation selon FR 76 07858. Les paramètres morphologiques des motifs de rugosité utilisés pour qualifier les états de surface sont : Ra (moyenne arithmétique de longueur) et R (moyenne arithmétique de profondeur).

Tableau II

TRAITEMENT		AVANT TRAITEMENT		APRES TRAITEMENT	
		R (µm)	Ra (µm)	R (µm)	Ra (µm)
N2Ox2	NON POLI	0,25	58	2,3	62
	POLI	0,25	58	0,9	54
N3 + 0x3	NON POLI	0,25	58	2,5	66
	POLI	0,25	58	0,9	56
N1 + 0x3 : traitement selon l'invention		0,25	58	0,85	52

[0018] On notera que le procédé selon l'invention permet d'obtenir une rugosité équivalente à celle des procédés classiques suivis d'un polissage.

[0019] Pour les essais de frottement, la bague est appuyée contre la grande face de la plaquette avec une charge régulièrement croissante depuis la valeur initiale de 5 daN et avec une vitesse de glissement constante de 0,55 m/s. La surface frottante de la plaquette est huilée avant l'essai. Les résultats sont regroupés dans le Tableau III.

EP 1 180 552 A1

Tableau III

Traitement		Durée de l'essai (mn)	Usure cumulée des deux pièces (μm)	Coefficient de frottement
N2 + 0x2	Sans polissage	30	30	0,4
	Après polissage	60	12	0,25
N3 + 0x3	Sans polissage	30	34	0,43
	Après polissage	50	20	0,3
N1 + 0x1 : traitement selon l'invention		60	10	0,2

Exemple 2

[0020] Des cylindres en acier fortement allié contenant 0,45 % de carbone, 9 % de chrome et 3 % de silicium, sont traités dans un bain de nitruration de composition identique à celui de l'Exemple 1.

[0021] Les pièces sont immergées pendant 30 minutes dans le bain maintenu à une température de 590°C puis trempées dans l'eau froide. Une fois lavées, elles sont oxydées dans la saumure décrite à l'Exemple 1 pendant 10 minutes à 130°C puis à nouveau lavées à l'eau chaude.

[0022] Habituellement, sur ce type d'aciers, les rugosités obtenues avec les procédés standard de nitrocarburation oxydation ou de sulfo-nitrocarburation oxydée sont relativement élevées à cause de la mauvaise qualité des couches superficielles obtenues (couches très poreuses et oxydes pulvérulents peu adhérents). A titre indicatif, le Rz est habituellement de l'ordre de 10 μm et il est souvent nécessaire de réaliser une opération de polissage, voire de microbillage, pour amener la rugosité Rz au voisinage de 2 μm .

[0023] Les éprouvettes traitées selon la gamme décrite dans cet exemple, présentent un Rz compris entre 2 et 2,5 μm sans qu'on ait eu besoin de recourir à un polissage ou à un microbillage.

[0024] Nota : Rz = moyenne des profondeurs de rugosité selon la norme NF ISO 4287 de 1997 corrigée 1998.

Exemple 3

[0025] Des essais ont été conduits pour montrer dans quelle mesure le procédé conforme à l'invention est un ensemble indissociable. Dans ce cadre, des éprouvettes cylindriques en acier non allié à 0,35 % en masse de carbone ont été traitées en associant différents procédés de nitruration avec les procédés d'oxydation usuels, y compris celui cité dans les Exemples 1 et 2.

[0026] L'étape de nitruration a été réalisée soit, selon FR 72 05498, à 570 C, dans un bain de sels constitué en poids de 37 % d'ions cyanates et 17 % d'ions carbonates, le reste étant des cations alcalins K⁺, Na⁺ et Li⁺, avec en plus 10 à 15 ppm d'ions S²⁻, soit dans les mêmes conditions que celles de l'Exemple 1.

[0027] L'étape d'oxydation a été conduite soit selon FR 9309814, à 475°C dans un bain de sels à base de 13,1 % d'ions carbonates, 36,5 % d'ions nitrates, 11,3 % d'ions hydroxydes et 0,1 % d'ions bichromates, le reste étant des cations alcalins K⁺, Na⁺ et Li⁺, soit dans les conditions décrites dans les Exemples 1 et 2.

[0028] Les résultats obtenus en rugosité sont regroupés dans le Tableau IV ci-après, sachant que la rugosité de départ pour toutes les éprouvettes est de 0,3 μm Ra.

Tableau IV

TRAITEMENT	RUGOSITE APRES TRAITEMENT	
	R (μm)	Ra (μm)
N2 570° C + Ox2 475° C	2,3	62
N2 570° C + Ox1 130° C	2,6	66
N1 630° C + Ox2 475° C	2,4	63
N1 570° C + Ox1 130° C	0,9	54
N1 630° C + Ox1 130° C selon invention	0,85	52
N1 570° C + Ox1 110° C	0,9	55
N1 590° C + Ox1 150° C selon invention	0,85	51

Revendications

1. Procédé de traitement superficiel de pièces mécaniques, permettant de conférer aux dites pièces une résistance élevée à l'usure et à la corrosion ainsi qu'une rugosité propice à la lubrification dans lequel on effectue consécutivement une nitruration de ladite pièce suivie d'une oxydation de ladite pièce, **caractérisé en ce que** ladite nitruration est mise en oeuvre par l'immersion de ladite pièce dans un bain de nitruration de sels fondus exempt d'espèces soufrées, à une température comprise entre environ 500°C et environ 700°C, et **en ce que** ladite oxydation est mise en oeuvre dans une solution aqueuse oxydante à une température inférieure à environ 200°C.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le bain de nitruration de sels fondus contient les ions suivants, en pourcentage en poids :

- Li⁺ = 0,2 à 10
- Na⁺ = 10 à 30
- K⁺ = 10 à 30
- CO₃²⁻ = 25 à 45
- CNO⁻ = 10 à 40

avec une quantité d'ions CN⁻ au plus égale à 0,5 % en poids.

3. Procédé selon la revendication 2, **caractérisé en ce que** le bain de nitruration de sels fondus contient les ions suivants, en pourcentage en poids :

- Li⁺ = 2,8 à 4,2
- Na⁺ = 16,0 à 19,0
- K⁺ = 20,0 à 23,0
- CO₃²⁻ = 38,0 à 43,0
- CNO⁻ = 12,0 à 17,0

avec une quantité d'ions CN⁻ au plus égale à 0,5 % en poids.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** la pièce mécanique est immergée dans le bain de nitruration pendant une durée au moins égale à environ 10 minutes.

5. Procédé selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** la pièce mécanique est immergée dans le bain de nitruration pendant une durée comprise entre environ 30 et 60 minutes.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** le bain de nitruration est agité par de l'air comprimé.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** la solution aqueuse oxydante contient les ions suivants, en pourcentage en poids :

OH ⁻	=	10,0 à 22,0
NO ₃ ⁻	=	1,8 à 11,8
NO ₂ ⁻	=	0 à 5,3
Cl ⁻	=	0 à 1,0
Na ⁺	=	1,0 à 38.

8. Procédé selon la revendication 7, **caractérisé en ce que** la solution aqueuse oxydante contient les ions suivants, en pourcentage en poids:

OH ⁻	=	17 à 18,5
NO ₃ ⁻	=	4,0 à 5,5
NO ₂ ⁻	=	1,0 à 2,5
Cl ⁻	=	0,25 à 0,35

EP 1 180 552 A1

(suite)

Na ⁺	=	25 à 29.
-----------------	---	----------

- 5
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** la solution aqueuse oxydante contient en outre de 0,1 à 1,9 % en poids d'ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}$
- 10
10. Procédé selon la revendication 9, **caractérisé en ce que** la solution aqueuse oxydante contient en outre 0,6 à 1,0 % en poids d'ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}$
- 10
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce que** la nitruration est réalisée à une température comprise entre environ 590°C et environ 650°C.
- 15
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, **caractérisé en ce que** l'oxydation est réalisée à une température comprise entre environ 110°C et environ 160°C.
- 15
13. Procédé selon la revendication 12, **caractérisé en ce que** l'oxydation est réalisée à une température comprise entre environ 125°C et environ 135°C.
- 20
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, **caractérisé en ce que** la durée d'immersion de la pièce dans le bain d'oxydation est comprise entre environ 5 et 45 minutes.
- 25
15. Pièce traitée par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans laquelle ledit procédé a provoqué des modifications superficielles, **caractérisée en ce que** sa rugosité a une valeur Ra inférieure à environ 0,5 μm et **en ce que** sa surface est exempte de "tables".
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 01 40 2028

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.7)
Y,D	EP 0 524 037 A (CENTRE STEPHANOIS DE RECHERCHES MECANIKES HYDROMECANIQUE ET FROTTEMEN) 20 janvier 1993 (1993-01-20)	1	C23C8/58
A	* revendications 1,4,7,8; exemple 1 *	2,11	
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 198243 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M13, AN 1982-91697E XP002166004	1	
A	& JP 57 152461 A (PARKER NETSUSHORI), 20 septembre 1982 (1982-09-20) * abrégé *	12,14	
A	DE 41 19 820 C (BAUM GÖTZ) 3 septembre 1992 (1992-09-03) * revendication 1; exemple 1 *	1	
A	DE 11 49 035 B (DEUTSCHE GOLD-UND SILBER-SCHEIDEANSTALT) * revendication 1 *	6	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CI.7)
			C23C
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 21 novembre 2001	Examineur Elsen, D
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 (P04C02)

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

EP 01 40 2028

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.

21-11-2001

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 524037	A	20-01-1993	FR 2679258 A1	22-01-1993
			BR 9202658 A	16-03-1993
			DE 69202114 D1	24-05-1995
			DE 69202114 T2	12-10-1995
			EP 0524037 A1	20-01-1993
			ES 2071455 T3	16-06-1995
			JP 2502243 B2	29-05-1996
			JP 5195194 A	03-08-1993
			KR 213670 B1	02-08-1999
			KR 215252 B1	16-08-1999
			US 5346560 A	13-09-1994
JP 57152461	A	20-09-1982	AUCUN	
DE 4119820	C	03-09-1992	DE 4119820 C1	03-09-1992
DE 1149035	B		AUCUN	

EPO FORM P0460

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