

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 428 600 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:

16.06.2004 Bulletin 2004/25

(51) Int Cl.7: **B22F 1/00**, C23C 4/08,
C23C 4/04, C23C 4/06,
B22F 7/04

(21) Numéro de dépôt: **03292937.4**

(22) Date de dépôt: **26.11.2003**

(84) Etats contractants désignés:

**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR**

Etats d'extension désignés:

AL LT LV MK

(30) Priorité: **13.12.2002 FR 0215799**

(71) Demandeur: **Snecma Moteurs
75015 Paris (FR)**

(72) Inventeurs:

- **Le Biez, Philippe
91210 Draveil (FR)**

• **Perruchaut, Philippe**

94140 Alfortville (FR)

• **Larabi, Karim**

91860 Epinay-sur-Seine (FR)

• **Bertrand, Pierre**

25200 Montbelliard (FR)

• **Coddet, Christian**

90200 Giromagny (FR)

(74) Mandataire: **Joly, Jean-Jacques et al**

Cabinet Beau de Loménie

158, rue de l'Université

75340 Paris Cédex 07 (FR)

(54) **Matériau pulvérulent pour joint d'étanchéité abradable**

(57) Matériau pulvérulent destiné à la formation d'un revêtement abradable, comprenant une poudre métallique majoritairement à base d'aluminium et contenant du manganèse ou du calcium. Application à des joints d'étanchéité de turbomachine.

EP 1 428 600 A1

Description

[0001] La présente invention se rapporte au domaine général des matériaux pulvérulents destinés à la formation de joints d'étanchéité abrasables. Elle trouve son application notamment dans le domaine des turbomachines.

[0002] Les matériaux ayant une propriété d'abrasabilité sont couramment utilisés dans de nombreuses applications, et notamment pour la formation de joints d'étanchéité. Les joints d'étanchéité abrasables sont en particulier utilisés au niveau des parties rotatives d'une turbomachine, telles que les compresseurs, afin de réduire les fuites d'air ou de gaz pouvant affecter le rendement de la turbomachine.

[0003] Un compresseur de turbomachine consiste en une pluralité d'aubes fixées sur un arbre qui est monté dans un anneau fixe. En fonctionnement, l'arbre et les aubes tournent à l'intérieur de l'anneau de compresseur.

[0004] Pour garantir un rendement efficace de la turbomachine, il est important de réduire le plus possible les fuites d'air et de gaz dans les sections de compression de la turbomachine. Cette réduction des fuites s'obtient en minimisant le jeu existant d'une part entre le sommet des aubes et la surface interne de l'anneau de compresseur et d'autre part entre les viroles inter-disques et la surface externe du redresseur. Cependant, la dilatation thermique et centrifuge des aubes des compresseurs rend difficile l'obtention de faibles jeux entre le sommet des aubes et la surface interne de l'anneau de compresseur.

[0005] Dans ces conditions, la surface interne de l'anneau de compresseur est généralement recouverte d'un revêtement en matériau abrasable et l'arbre du compresseur est monté dans l'anneau de compresseur de sorte que le sommet des aubes soit le plus proche possible du revêtement abrasable. Le rôle d'un tel revêtement abrasable est donc de former un joint d'étanchéité entre les parties fixes et les parties mobiles des compresseurs d'une turbomachine.

[0006] En effet, dans le cas de contacts entre les parties fixes et mobiles du compresseur, le joint d'étanchéité en matériau abrasable permet d'obtenir un jeu réduit sans pour autant détériorer les pièces du rotor entrant en contact. Les interférences entre les parties fixes et mobiles des compresseurs sont dues essentiellement aux dilatations différentielles des parties fixes et mobiles lors de régimes transitoires de fonctionnement des compresseurs. Des phénomènes de fluage des aubes, de balourd et de vibration peuvent également engendrer de telles interférences.

[0007] Dans ces situations d'interférences, il est important que les joints d'étanchéité répondent aux critères suivants :

- le sommet des aubes ne doit pas subir d'usure trop importante. En effet, bien qu'une faible usure soit tolérée, il est préférable, lors d'un contact, que ce soit le joint d'étanchéité qui soit endommagé ;
- les contacts entre le sommet des aubes et les joints ne doivent pas engendrer d'échauffement des aubes, notamment dans le cas d'aubes en alliage de titane pour lesquelles de tels échauffements peuvent conduire à un début de feu ;
- les joints d'étanchéité doivent résister à l'érosion provoquée par le flux gazeux circulant dans la veine du compresseur ;
- les joints d'étanchéité doivent également conserver les propriétés d'abrasabilité dans un environnement oxydant et corrosif. En effet, l'élévation de la température dans les compresseurs provoque une oxydation et les gaz de combustion de la turbomachine ainsi que l'air extérieur engendrent une corrosion de l'environnement ;
- en cas d'usure des joints d'étanchéité, les résidus ne doivent pas provoquer l'obstruction des orifices destinés au refroidissement des compresseurs ;
- enfin, le matériau abrasable formant les joints d'étanchéité doit résister aux fortes températures sans présenter de modifications telles que le durcissement, la fragilisation et la décohésion qui pourraient dégrader ses capacités d'abrasabilité. Le matériau abrasable doit en effet être capable de supporter les différents cycles de fonctionnement de la turbomachine sans se dégrader.

[0008] De nombreux matériaux pulvérulents destinés à la formation de joints d'étanchéité abrasables ont été proposés. Ces différents matériaux peuvent se classer principalement en deux catégories : les matériaux ayant une poudre métallique à base de silicium (par exemple, un matériau comprenant un alliage AlSi et une poudre organique) et les matériaux ayant une poudre métallique à base de chrome et de nickel (par exemple, un matériau contenant un alliage en NiCrAl et une poudre céramique, organique ou argile). Ces matériaux abrasables présentent toutefois des inconvénients selon la catégorie à laquelle ils appartiennent.

[0009] En effet, les matériaux à base de silicium possèdent des caractéristiques d'abrasabilité et d'érosion satisfaisantes mais leur utilisation à des températures élevées est limitée. On connaît, par exemple, le matériau pulvérulent décrit dans le brevet US 5,434,210. Ce matériau est limité à une température d'utilisation de 400°C environ. Au-dessus de cette température, la matrice métallique de ce matériau se rétracte et se densifie ce qui peut entraîner des usures sur le sommet des aubes en vis-à-vis.

[0010] Quant aux matériaux à base de chrome et de nickel, ils sont relativement stables et résistants à haute température mais présentent de trop faibles caractéristiques d'abrasabilité et d'érosion, notamment lorsqu'ils sont déposés

en regard d'aubes de compresseur en alliage de titane non revêtues. Par exemple, un alliage NiCrAl, bien qu'ayant un bon comportement en température, est relativement dur et provoque ainsi des usures trop importantes des aubes. **[0011]** Pour pallier un tel inconvénient, il est possible d'avoir recours à un revêtement protecteur au sommet des aubes. Cependant, l'utilisation d'un tel revêtement est particulièrement coûteuse.

Objet et résumé de l'invention

[0012] La présente invention a donc pour objet un matériau pulvérulent destiné à la formation d'un revêtement abradable pour joints d'étanchéité qui répondent aux critères énumérés ci-dessus.

[0013] Un autre objet de l'invention est de former un revêtement abradable qui présente une tenue satisfaisante pour des applications à des températures pouvant atteindre 550°C.

[0014] Encore un autre objet de l'invention est de réaliser un joint d'étanchéité abradable utilisable face à des aubes ou des lèchettes en alliage de titane sans avoir recours à un revêtement protecteur au sommet de celles-ci.

[0015] A cet effet, il est prévu un matériau pulvérulent destiné à la formation d'un revêtement abradable, caractérisé en ce qu'il comprend une poudre métallique majoritairement à base d'aluminium et contenant du manganèse ou du calcium.

[0016] Les propriétés thermiques de ce nouveau matériau pulvérulent sont supérieures à celles des matériaux actuellement utilisés pour la formation de joints abradables. La déposante a en effet remarqué que la température du palier eutectique d'un alliage AlMn ou AlCa est suffisamment élevée comparée à celle d'un alliage AlSi par exemple, de sorte qu'elle permet d'atteindre des températures de l'ordre de 550°C sans transformation ni dégradation du matériau.

[0017] Avantageusement, une poudre organique est ajoutée afin d'augmenter la porosité du revêtement obtenu, de favoriser l'abradabilité lors de contacts entre parties fixes et mobiles et de permettre l'élévation en température du revêtement.

[0018] De plus, l'ajout d'une poudre lubrifiante en céramique solide permet avantageusement d'obtenir une cohésion inter-lamellaire suffisante pour ne pas générer d'échauffement au niveau des aubes lors de contacts entre parties fixes et mobiles. Le matériau pulvérulent obtenu répond ainsi aux critères mentionnés ci-dessus. Il est parfaitement adapté à la formation d'un revêtement abradable, notamment pour les joints d'étanchéité des compresseurs d'une turbomachine.

[0019] Avantageusement, la poudre céramique comprend l'un des composants suivants : nitrure de bore, disulfure de molybdène, graphite, talc, bentonite, et mica, et la poudre organique comprend l'un des composants suivants : polyester, polyméthylméthacrylate, et polyimide.

[0020] De préférence, la poudre métallique représente entre 65% et 95%, la poudre céramique entre 3% et 20% et la poudre organique entre 5% et 20% du poids total du matériau.

[0021] La poudre métallique peut comprendre en outre l'un ou plusieurs des éléments additionnels suivants : chrome, molybdène, nickel, silicium et fer. Le manganèse ou le calcium formant la poudre métallique représente avantageusement entre 5% et 20% et le ou les éléments additionnels représentent au plus 10% du poids de la poudre métallique.

[0022] Dans un mode préféré de réalisation de l'invention, la poudre métallique est un alliage AlMn5, la poudre céramique est du nitrure de bore hexagonal et la poudre organique est du polyester.

Description détaillée d'un mode de réalisation

[0023] Le matériau pulvérulent selon l'invention est destiné à former un matériau abradable tel qu'un revêtement pour joints d'étanchéité de compresseurs ou d'anneaux de turbine par exemple.

[0024] Le matériau pulvérulent se compose essentiellement d'une poudre métallique en alliage majoritairement à base d'aluminium.

[0025] Le deuxième élément métallique principal de cet alliage peut être du manganèse ou du calcium, à hauteur de 5% à 20% en poids de la poudre métallique.

[0026] La poudre métallique (de type AlMn ou AlCa) peut en outre comporter un ou plusieurs des éléments métalliques additionnels suivants : chrome, molybdène, nickel, silicium et fer. La quantité individuelle de chacun de ces éléments additionnels n'excède pas 5% du poids de la poudre métallique, et la quantité cumulée de ces éléments additionnels ne dépasse pas 10% de ce même poids.

[0027] De préférence, le matériau pulvérulent comporte en outre une poudre organique comprenant l'un ou plusieurs des composants suivants : polyester, polyméthylméthacrylate, et polyimide. Elle peut également être composée de tout autre matériau de type polymère, par exemple du polyéthylène, du polyacétate de vinyle ou du polyaramide.

[0028] De plus, une poudre céramique peut être avantageusement ajoutée. Elle comprend l'un ou plusieurs des composants choisis dans le groupe des lubrifiants céramiques solides suivant : nitrure de bore, disulfure de molybdène, graphite, talc, bentonite, et mica. Elle peut également être composée d'autres matériaux stratifiés à base de silicates

comme par exemple du kaolin et d'autres argiles.

[0029] Les poudres métallique, lubrifiante et organique ainsi préparées sont mélangées de préférence dans les proportions suivantes : la poudre métallique représente entre 65% et 90% du poids total du matériau, la poudre céramique varie entre 5% et 20% et la poudre organique entre 5% et 15%.

[0030] Le mélange des poudres peut être réalisé mécaniquement. Ce procédé consiste à mélanger mécaniquement les différents composants et, grâce aux forces de compression et de cisaillement généré par le mélangeur, à obtenir des agglomérats constitués par chacun des composants initiaux.

[0031] Cependant, le mélange peut également être obtenu par un autre procédé comme l'agglomération-séchage ou la fusion-broyage.

[0032] Selon un mode de réalisation préféré, le matériau pulvérulent se compose d'une poudre métallique en alliage d'aluminium et de manganèse (AlMn5), d'une poudre céramique en nitrure de bore hexagonal (hBN) et d'une poudre organique en polyester (PE). Avantagusement, l'alliage AlMn5 représente environ 75% du poids total du matériau, le nitrure de bore hexagonal représente environ 15% du poids total et le polyester représente environ 10% du poids total du matériau.

[0033] Le matériau pulvérulent ainsi obtenu est destiné à être pulvérisé thermiquement selon des techniques connues (par plasma ou par flamme par exemple) afin de former un revêtement abradable.

[0034] Il peut être avantageux de faire subir au revêtement abradable un traitement thermique de sublimation afin de créer des cavités dans le matériau et ainsi d'augmenter son taux de porosité. Cette sublimation a pour effet d'éliminer la poudre organique afin d'effectuer des essais dans des conditions d'utilisation proches de la réalité dans laquelle le composant organique est nécessairement éliminé.

Essai

[0035] Un mélange pulvérulent destiné à la projection thermique a été préparé en mélangeant mécaniquement 75% en poids d'une poudre AlMn5 avec 10% en poids de PE et 15% en poids de hBN. Un substrat en à base Nickel a été revêtu d'une sous couche NiAl5. La poudre ainsi obtenue a ensuite été pulvérisée par plasma sur ce substrat. Les paramètres de pulvérisation utilisés lors de cet essai sont regroupés dans le tableau suivant :

Gaz du plasma	Argon	Hydrogène
Débits (L/min)	50-70	2,5-5
Pression (kPa)	100-150	120-170
Intensité (A)	500	
Tension (V)	31	
Distance de projection	130 mm	

[0036] Les paramètres de l'injecteur utilisé sont les suivants :

Diamètre de la buse	6 mm
Taille de l'injecteur	2 mm
Angle de l'injecteur	90 degrés
Vitesse de déplacement	1600 mm/s
Intervalle de balayage	5,5 mm

[0037] Le revêtement obtenu suite à cette pulvérisation forme un revêtement abradable qui présente une épaisseur de 3 mm environ. La dureté du revêtement a été mesurée en utilisant l'échelle d'indentation R15Y de Rockwell qui indique la dureté d'un revêtement. Dans le cas présent, le revêtement testé présente une valeur d'indentation R15Y de l'ordre de 70 environ.

[0038] L'échantillon de substrat ainsi revêtu a ensuite subi une étape de sublimation à 500°C durant quatre heures. A l'issue de cette sublimation, le revêtement présente une valeur d'indentation R15Y de l'ordre de 60 environ.

[0039] Le revêtement a été évalué sur un banc d'abradabilité en regard d'aubes en alliage de titane non revêtues. L'aptitude à l'usure de ce joint d'étanchéité a été mesurée dans les conditions d'essais suivantes :

EP 1 428 600 A1

Température d'essai	Température ambiante
Nombre d'aubes	3
Epaisseur des aubes	0,8 mm
Vitesse des extrémités des aubes	200 m/s
Vitesse d'incursion	0,15 mm/s
Pénétration	0,5 mm

[0040] Les différentes mesures effectuées ont porté sur les points suivants : efforts dans les trois axes (pénétration Fp, coupe Fco et chariotage Fch) et mesure de l'usure des aubes. Le tableau I ci-dessous illustre ces résultats, en comparaison avec les résultats réalisés sur un revêtement connu formé d'un mélange AlSi, d'une poudre organique et de nitrure de bore hexagonal (tableau II).

Tableau I :

Etat du revêtement	Efforts (Newton)			Usure des aubes (mm)		
	Fp	Fco	Fch	N°1	N°2	N°3
Non vieilli	3,2	3,2	2,9	+0,01	+0,03	+0,01
250 heures à 500°C	2,85	4	2,4	+0,01	+0,03	+0,05
500 heures à 500°C	2,6	5,6	2,5	0	+0,02	+0,01
500 heures à 550°C	3,5	3,7	4,9	+0,01	+0,01	0

Tableau II :

Etat du revêtement	Efforts (Newton)			Usure des aubes (mm)		
	Fp	Fco	Fch	N°1	N°2	N°3
Non vieilli	11	2,25	0,5	0	0	-0,01
250 heures à 500°C	8,7	2,8	0,5	+0,02	+0,03	+0,02
500 heures à 500°C	4	2,8	0,5	+0,02	0	0

[0041] Au regard de ces résultats, le joint d'étanchéité abrasable ainsi obtenu présente de bonnes propriétés de résistance à l'érosion par rapport au joint classique du tableau II. Il est capable d'usure par contact avec des aubes en alliages métalliques, notamment en alliages de titane non revêtus, sans provoquer d'usure de ces dernières. La stabilité métallurgique de ce joint d'étanchéité lui permet encore de résister à des températures élevées de l'ordre de 550°C, contrairement au joint classique du tableau II qui ne peut pas supporter des températures aussi élevées.

Revendications

- Matériau pulvérulent destiné à la formation d'un revêtement abrasable, **caractérisé en ce qu'il** comprend une poudre métallique majoritairement à base d'aluminium et contenant du manganèse ou du calcium.
- Matériau selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le manganèse ou le calcium de ladite poudre métallique représente entre 5% et 20% du poids de ladite poudre métallique.
- Matériau selon l'une des revendications 1 et 2, **caractérisé en ce qu'il** comporte en outre une poudre organique.
- Matériau selon la revendication 3, **caractérisé en ce que** ladite poudre organique représente entre 5% et 15% du poids total dudit matériau.
- Matériau selon l'une des revendications 3 et 4, **caractérisé en ce que** ladite poudre organique comprend l'un des

EP 1 428 600 A1

composants suivants : polyester, polyméthylméthacrylate, et polyimide.

6. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce qu'il** comporte en outre une poudre céramique.

7. Matériau selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** ladite poudre céramique représente entre 5% et 20% du poids total dudit matériau.

8. Matériau selon l'une des revendications 6 et 7, **caractérisé en ce que** ladite poudre céramique comprend l'un des composants suivants : nitrure de bore, disulfure de molybdène, graphite, talc, bentonite, et mica.

9. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** ladite poudre métallique comprend en outre l'un ou plusieurs des éléments additionnels suivants : chrome, molybdène, nickel, silicium et fer.

10. Matériau selon la revendication 9, **caractérisé en ce que** le ou les éléments additionnels de ladite poudre métallique représentent au plus 10% du poids de ladite poudre métallique.

11. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce que** ladite poudre métallique représente entre 65% et 90% du poids total dudit matériau.

12. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, **caractérisé en ce que** ladite poudre métallique est un alliage AlMn5.

13. Matériau selon la revendication 12, **caractérisé en ce qu'il** comporte en outre du nitrure de bore hexagonal et du polyester.

14. Matériau selon la revendication 13, **caractérisé en ce que** ledit alliage AlMn5 représente 75% du poids total du matériau, ledit nitrure de bore hexagonal représente 15% du poids total du matériau et ledit polyester représente 10% du poids total du matériau.

15. Revêtement abradable pour joint d'étanchéité, **caractérisé en ce qu'il** est obtenu par pulvérisation thermique d'un matériau pulvérulent selon l'une quelconque des revendications 1 à 14.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 03 29 2937

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
X	EP 1 010 861 A (UNITED TECHNOLOGIES CORPORATION) 21 juin 2000 (2000-06-21) * colonne 5, ligne 33 - colonne 7, ligne 9; revendications 1,6-8,11,19,20 *	1,3-5,9,15	B22F1/00 C23C4/08 C23C4/04 C23C4/06 B22F7/04
X	GB 1 077 256 A (METCO) 26 juillet 1967 (1967-07-26) * page 4, colonne 1, ligne 6,7; revendications 1,6; exemple 2 *	1,3	
X	EP 0 486 319 A (TEIKOKU PISTON RING) 20 mai 1992 (1992-05-20) * page 3, ligne 4 - ligne 9; revendications 1,3,5 *	1,3-5	
A	US 3 147 087 A (ALFRED EISENLOHR) 1 septembre 1964 (1964-09-01) * colonne 2, ligne 45 - ligne 55 * * colonne 3, ligne 3 - ligne 14; revendications 1-4; exemples 1-3 *	6-8,15	
A	EP 0 459 114 A (THE PERKIN-ELMER CORPORATION) 4 décembre 1991 (1991-12-04) * colonne 2, ligne 31 - colonne 3, ligne 6; revendications 1-7; exemple 1 *	3,6-9,15	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7) B22F C23C
A,D	EP 0 487 273 A (SULZER PLASMA TECHNIK) 27 mai 1992 (1992-05-27) * revendications 1,6,7,11,19-26 *	3,6-9,15	
A	EP 1 036 855 A (PRAXAIR S.T. TECHNOLOGY) 20 septembre 2000 (2000-09-20) * page 2, ligne 54 - ligne 56 * * abrégé; revendications 1,4 * * page 3, ligne 21 - ligne 26 *	9,15	
-/--			
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 13 avril 2004	Examineur Elsen, D
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES 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 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			

EPO FORM 1503 03.02 (P04C02)



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 03 29 2937

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
A	US 5 352 538 A (TOSHIDE TAKEDA) 4 octobre 1994 (1994-10-04) * colonne 2, ligne 31 - ligne 33 * * colonne 3, ligne 39 - ligne 46 * * colonne 7, ligne 24 - ligne 26 * -----	1,6	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
LA HAYE		13 avril 2004	Elsen, D
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES 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 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			

EPO FORM 1503 03.92 (P04C02)

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

EP 03 29 2937

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.

13-04-2004

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1010861	A	21-06-2000	US 6089825 A	18-07-2000
			EP 1010861 A2	21-06-2000
			JP 2000186574 A	04-07-2000
			KR 2000048151 A	25-07-2000
GB 1077256	A	26-07-1967	AUCUN	
EP 486319	A	20-05-1992	JP 2102630 C	22-10-1996
			JP 4183802 A	30-06-1992
			JP 8003121 B	17-01-1996
			AU 642372 B2	14-10-1993
			AU 8790891 A	21-05-1992
			DE 69106113 D1	02-02-1995
			DE 69106113 T2	11-05-1995
			EP 0486319 A1	20-05-1992
			US 5198042 A	30-03-1993
US 3147087	A	01-09-1964	CH 395668 A	15-07-1965
			GB 944337 A	11-12-1963
			US 3340084 A	05-09-1967
EP 459114	A	04-12-1991	US 5049450 A	17-09-1991
			BR 9101906 A	17-12-1991
			CA 2039744 A1	11-11-1991
			DE 69106219 D1	09-02-1995
			DE 69106219 T2	11-05-1995
			EP 0459114 A1	04-12-1991
			JP 4254568 A	09-09-1992
EP 487273	A	27-05-1992	US 5196471 A	23-03-1993
			DE 69110416 D1	20-07-1995
			DE 69110416 T2	12-10-1995
			EP 0487273 A1	27-05-1992
			US 5434210 A	18-07-1995
EP 1036855	A	20-09-2000	US 6254700 B1	03-07-2001
			BR 0001306 A	24-10-2000
			CA 2300625 A1	16-09-2000
			EP 1036855 A1	20-09-2000
			JP 2000290765 A	17-10-2000
			SG 82688 A1	21-08-2001
US 5352538	A	04-10-1994	JP 5025655 A	02-02-1993

EPO FORM P0460

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