



(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
22.08.2007 Bulletin 2007/34

(51) Int Cl.:
H05H 1/44 (2006.01) H05H 1/42 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **07290212.5**

(22) Date de dépôt: **20.02.2007**

(84) Etats contractants désignés:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI SK TR
Etats d'extension désignés:
AL BA HR MK YU

- **Menuey, Justine**
86100 Chatelleraut (FR)
- **Nogues, Elise**
87000 Limoges (FR)
- **Tricoire, Aurélien**
87000 Limoges (FR)
- **Vardelle, Michel**
87590 Saint Just le Matel (FR)

(30) Priorité: **20.02.2006 FR 0650590**

(71) Demandeur: **SNECMA SERVICES**
75015 Paris (FR)

(74) Mandataire: **Barbin le Bourhis, Joël et al**
Cabinet Beau de Loménie,
158, rue de l'Université
75340 Paris Cedex 07 (FR)

(72) Inventeurs:
• **Brailard, Frédéric**
86100 Chatelleraut (FR)

(54) **Procédé de dépôt de barrière thermique par torche plasma**

(57) L'invention concerne le domaine des procédés de dépôt d'un matériau sur un substrat. Elle se rapporte à un procédé de dépôt sur un substrat d'un matériau jouant le rôle de barrière thermique et qui se présente avant dépôt sous forme d'une poudre. La poudre est introduite dans le jet plasma (12) d'une première torche plasma (10) et dans le jet plasma (22) d'au moins une

deuxième torche plasma (20), la première torche plasma (10) et au moins la deuxième torche plasma (20) étant disposées dans une enceinte (2) et orientées de sorte que leurs jets plasma (12,22) se croisent de façon à créer un jet plasma résultant (30) dans lequel la poudre est vaporisée, le substrat (40) étant placé dans l'axe du jet plasma résultant (30).

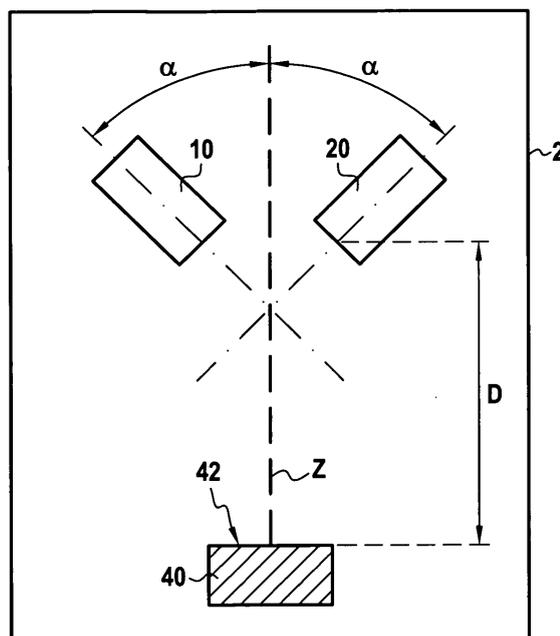


FIG.1

Description

[0001] La présente invention concerne un procédé de dépôt sur un substrat d'un matériau jouant le rôle de barrière thermique, ce matériau se présentant, avant dépôt, sous forme d'une poudre.

[0002] Le substrat est par exemple un superalliage, en particulier un superalliage destiné à constituer des pièces de turbomachine.

[0003] Les deux technologies utilisées industriellement pour le dépôt sur un substrat d'un matériau, typiquement une céramique, jouant le rôle de barrière thermique, sont la projection par plasma, et le dépôt en phase vapeur.

[0004] La projection par plasma consiste à injecter le matériau à déposer, sous forme pulvérulente, dans le jet plasma d'une torche plasma. Le jet plasma est généré grâce à la création d'un arc électrique entre l'anode et la cathode d'une torche plasma, qui ionise alors le mélange gazeux soufflé à travers cet arc par la torche plasma. La taille des particules de poudre injectées dans le jet varie typiquement entre 1 μm et 50 μm . Le jet plasma, qui atteint une température de 20 000 K et une vitesse de l'ordre de 400 à 1000 m/s, entraîne et fait fondre les particules de poudre. Celles-ci viennent heurter le substrat sous forme de gouttelettes qui se solidifient à l'impact sous forme écrasée.

[0005] Le dépôt en phase vapeur utilise en général un faisceau d'électrons pour vaporiser le matériau à déposer. La technique la plus courante est l'EBPVD ("Electron Beam Physical Vapor Deposition"). Le matériau, une fois vaporisé par le faisceau d'électrons, vient se condenser sur le substrat. A cause de l'utilisation d'un faisceau d'électrons, un vide secondaire doit être maintenu dans l'enceinte enfermant le faisceau d'électrons, le matériau à déposer, et le substrat.

[0006] Il existe d'autres technologies, mais qui ne sont pas encore au stade industriel. L'EBDVD ("Electron Beam Directed Vapor Deposition") est basée sur le principe de l'EBPVD. La TPPVD ("Thermal Plasma Physical Vapor Deposition") utilise une torche plasma comme source de chaleur pour évaporer le matériau à déposer. La torche est couplée à une source radiofréquence pour une efficacité accrue. L'obstacle technique posé par cette méthode est de maintenir dans le plasma la poudre de matériau à déposer suffisamment longtemps pour qu'elle se vaporise.

[0007] Chacune des deux technologies utilisées industriellement pour le dépôt sur un substrat d'un matériau jouant le rôle de barrière thermique possède des avantages et des inconvénients :

[0008] Le dépôt résultant de la projection par plasma présente une morphologie lamellaire, les lamelles superposées étant parallèles à la surface du substrat. Le dépôt possède des microfissures, qui sont dues à la trempe que les gouttelettes subissent à l'impact sur le substrat, et est poreux. Le dépôt a donc l'avantage, de par sa structure et sa porosité, de posséder une faible conduc-

tivité thermique. Le substrat est donc mieux protégé thermiquement. Par contre, ce type de dépôt présente une durée de vie limitée, car les dilatations thermiques du substrat ont tendance à fracturer le dépôt et à le délaminer. En outre il est difficile d'obtenir par ce procédé un dépôt d'épaisseur uniforme sur des pièces de forme complexe, car ce procédé est très directionnel.

[0009] Le dépôt résultant des techniques en phase vapeur par faisceau d'électrons présente une morphologie colonnaire, les colonnes étant agencées les unes à côté des autres et de façon perpendiculaire à la surface du substrat. Ce dépôt a donc une bonne durée de vie, d'une part car sa structure s'accommode bien des dilatations thermiques du substrat, et d'autre part parce que sa résistance à l'érosion est plus élevée que celle d'un dépôt plasma. Par contre, ce dépôt possède une conductivité thermique plus élevée que celle d'un dépôt obtenu par projection plasma, ce qui est indésirable car le dépôt constitue alors une barrière thermique moins efficace. De plus, la vitesse de dépôt et le rendement sont faibles. La faiblesse du rendement est due au fait que ce procédé crée un "nuage" de vapeur, qui se condense donc de façon indiscriminée, y compris sur les parois. Surtout, le dépôt par faisceau d'électrons est une technique coûteuse et délicate car elle nécessite de fortes puissances électriques pour l'alimentation des canons à électrons et l'obtention d'un vide secondaire poussé dans des enceintes de grand volume.

[0010] La présente invention vise à remédier à ces inconvénients, ou tout au moins à les atténuer.

[0011] L'invention vise à proposer une méthode permettant d'une part d'obtenir un dépôt combinant les avantages techniques d'un dépôt lamellaire et d'un dépôt colonnaire, à savoir une faible conductivité thermique, une bonne durée de vie, une bonne résistance à l'érosion, une vitesse de dépôt et un rendement élevés, d'autre part possédant un coût de mise en oeuvre plus faible que celui du procédé de dépôt en phase vapeur.

[0012] Ce but est atteint grâce au fait que la poudre est introduite dans le jet plasma d'une première torche plasma et dans le jet plasma d'au moins une deuxième torche plasma, la première torche plasma et au moins la deuxième torche plasma étant disposées dans une enceinte et orientées de sorte que leurs jets plasma se croisent de façon à créer un jet plasma résultant dans lequel la poudre est vaporisée, le substrat étant placé dans l'axe du jet plasma résultant.

[0013] Grâce à l'utilisation de deux torches plasma, la quantité d'énergie reçue par les particules de poudre est augmentée, ce qui favorise l'évaporation de ces particules. Par ailleurs, lors de la rencontre des jets plasma, les particules de poudre les plus grosses, qui ne se sont pas vaporisées, continuent leur trajectoire dans l'axe des jets respectifs, tandis que la poudre vaporisée est entraînée par l'écoulement des gaz dans le jet plasma résultant de la combinaison des jets plasma de chacune des torches. Il se produit donc une séparation entre les particules de poudre non vaporisées et la vapeur de matériau. Ainsi,

lorsque le substrat est placé dans l'axe du jet plasma résultant, il est impacté par le matériau en phase vapeur, ce qui favorise un dépôt du matériau sur le substrat sous forme colonnaire.

[0014] Egalement, grâce au fait que le jet résultant est directionnel, la vitesse de dépôt et le rendement sont plus élevés qu'en utilisant la technique du dépôt en phase vapeur par faisceau d'électrons.

[0015] En outre, il n'est pas nécessaire d'établir le vide dans l'enceinte contenant les torches et le substrat, et la puissance de fonctionnement des torches plasma est plus faible que celle d'un faisceau d'électrons. Le coût de mise en oeuvre du présent procédé est donc plus faible que celui des technologies actuelles de dépôt en phase vapeur.

[0016] De plus, en modifiant les paramètres des torches plasma, on peut diminuer la proportion des particules de poudre qui sont évaporées, et ainsi favoriser un dépôt sur le substrat sous forme lamellaire. Au total, on peut donc obtenir par le présent procédé un dépôt de structure hybride, combinant simultanément des dépôts sous forme colonnaire et lamellaire. Ce dépôt hybride possède une faible conductivité thermique, une bonne durée de vie, une bonne résistance à l'érosion, combinant ainsi les avantages des structures colonnaire et lamellaire.

[0017] Par exemple, deux torches plasma seulement sont utilisées.

[0018] Avantageusement, il existe une dépression dans l'enceinte.

[0019] Grâce à la création d'une simple dépression peu importante (vide primaire) dans l'enceinte, le plasma est moins dense, ce qui permet aux particules fines de la poudre de matériau de pénétrer plus facilement dans le jet plasma et donc d'être mieux chauffées. La diminution de la pression permet également de réduire la pression de vapeur saturante du matériau, et donc de favoriser son évaporation.

[0020] Avantageusement, les axes des torches sont les génératrices d'un cône d'axe central z, l'axe de chacune des torches faisant avec l'axe central z du cône un angle α compris entre 20° et 60°, l'axe central z du cône étant dirigé vers la surface du substrat destinée à recevoir le matériau à déposer.

[0021] Grâce à cette disposition, les jets plasma se croisent tous en un même point, et l'orientation des torches les unes par rapport aux autres est optimisée pour obtenir un jet plasma où les particules de poudre sont vaporisées. En effet, si les angles entre les axes des torches et l'axe central z du cône sont trop faibles, les particules les plus grosses non vaporisées sont entraînées par le jet. Si les angles entre les axes des torches et l'axe central z du cône sont trop élevés, le jet plasma résultant généré est insuffisant.

[0022] Avantageusement, la distance D entre chacune des torches et le substrat est comprise entre 50 mm et 500 mm.

[0023] Grâce à cette disposition, le dépôt de la poudre

vaporisée sur le substrat est optimisé.

[0024] Avantageusement, le matériau est une céramique.

[0025] Par exemple, la céramique est choisie dans un groupe comprenant de la zircone yttrée, de la zircone pouvant être stabilisée avec au moins un des oxydes sélectionnés dans la liste suivante : CaO; MgO, CeO₂, et les oxydes de terres rares.

[0026] Avantageusement, le substrat peut comporter en surface une sous-couche de liaison sur laquelle le matériau jouant le rôle de barrière thermique est déposé selon le procédé conforme à l'invention.

[0027] Grâce à la présence de cette sous-couche, il y a un meilleur accrochage entre le substrat et le matériau déposé. La sous-couche peut également contribuer à jouer le rôle de barrière thermique conjointement au matériau déposé.

[0028] Avantageusement, le matériau introduit sous forme de poudre dans chacune des torches est différent d'une torche à l'autre.

[0029] L'invention concerne également une installation destinée au dépôt sur un substrat d'un matériau jouant le rôle de barrière thermique, le matériau se présentant, avant dépôt, sous forme de poudre.

[0030] Selon l'invention, l'installation comprend une enceinte dans laquelle est disposé le substrat, une première torche plasma et au moins une deuxième torche plasma disposées dans ladite enceinte de façon que lorsque la poudre est introduite dans le jet plasma de la première torche plasma et dans le jet plasma de la deuxième torche plasma, le jet plasma de ladite première torche plasma et le jet plasma de la deuxième torche plasma se croisent ce par quoi on crée un jet plasma résultant dans lequel la poudre est vaporisée, le substrat étant placé dans l'axe du jet plasma résultant.

[0031] L'installation comprend en outre un support apte à recevoir le substrat, et des supports pour recevoir chacune des torches plasma, les supports étant réglables de façon à permettre une orientation quelconque des torches.

[0032] Avantageusement, le diamètre interne de chacune des torches est supérieur à 6 mm.

[0033] Grâce à cette disposition, la densité du plasma au sortir des tuyères est plus faible, et donc le temps de séjour des particules à l'intérieur du plasma est plus long. Les particules de poudre sont donc mieux vaporisées.

[0034] L'invention concerne également une pièce thermomécanique obtenue par dépôt sur un substrat d'un matériau jouant le rôle de barrière thermique selon le procédé conforme à l'invention présenté précédemment.

[0035] L'invention sera bien comprise et ses avantages apparaîtront mieux, à la lecture de la description détaillée qui suit, d'un mode de réalisation représenté à titre d'exemple non limitatif. La description se réfère aux dessins annexés sur lesquels :

- la figure 1 est une vue d'ensemble d'une installation permettant la mise en oeuvre du procédé selon l'in-

vention,

- la figure 2 est une vue représentant le croisement des jets plasma, et du jet plasma résultant.

[0036] Comme représenté sur la figure 1, une enceinte 2 comprend une première torche plasma 10, une deuxième torche plasma 20, et un substrat 40. La première torche plasma et la deuxième torche plasma forment chacune un angle α avec un axe z dirigé vers la surface du substrat destinée à recevoir le dépôt (sur l'exemple illustré, l'axe z est perpendiculaire à la surface du substrat 40). Pour des raisons de symétrie, l'angle α est identique pour la première et la deuxième torches plasma 10, 20. Toutefois, cet angle α pourrait être différent pour chaque torche. Idéalement, l'angle α est compris entre 20° et 60°. L'extrémité de chaque torche d'où sort le jet plasma est située à une distance D de la surface 42 du substrat 40 destinée à recevoir le dépôt, la distance D étant mesurée parallèlement à l'axe z. Pour des raisons de symétrie, la distance D est identique pour la première et la deuxième torches plasma 10, 20. Toutefois, cette distance pourrait être différente pour chaque torche. Idéalement, la distance D entre chacune des torches 10, 20 et le substrat 40 est comprise entre 50 mm et 500 mm.

[0037] La figure 2 illustre plus précisément le procédé de dépôt selon l'invention. La première torche plasma 10 et la deuxième torche plasma 20 fonctionnent de façon classique, sans induction. Ce fonctionnement ne sera donc pas décrit en détails, seuls les grands principes sont rappelés ci-après. Un mélange gazeux est expulsé de chaque torche plasma 10, 20 à travers un arc électrique entre l'anode et la cathode de chaque torche plasma. Ce mélange gazeux est ainsi ionisé et éjecté à grande vitesse (typiquement comprise entre 500 et 2000 m/s) et haute température (typiquement supérieure à 10 000 K), et forme un jet plasma 12, 22.

[0038] Le matériau destiné à être déposé sur le substrat est introduit dans chacun des jets plasma sous forme de poudre au niveau de l'extrémité de la torche plasma d'où est éjecté le jet plasma. La taille des particules constituant la poudre varie typiquement entre 1 μm et 100 μm .

[0039] Les particules de poudre introduites dans le jet plasma 12 de la première torche plasma 10, et celles introduites dans le jet plasma 22 de la deuxième torche plasma 20, sont chauffées par chacun des jets dès leur introduction dans les jets. Elles sont entraînées jusqu'à la zone de croisement 32 où le premier jet plasma 12 et le deuxième jet plasma 22 se croisent. Au niveau de cette zone de croisement 32, la quantité d'énergie reçue par les particules de poudre est augmentée, ce qui favorise l'évaporation de ces particules. Les particules de poudre les plus grosses 15 du premier jet plasma, et les particules de poudre les plus grosses 25 du premier jet plasma, qui ne se sont pas vaporisées, continuent leur trajectoire dans l'axe des jets respectifs (axes des torches), tandis que la poudre vaporisée est entraînée par l'écoulement des gaz dans le jet plasma résultant 30 formé par la combinaison du premier jet plasma 12 et du deuxième

jet plasma 22. Il se produit donc une séparation entre les particules de poudre non vaporisées et la vapeur de matériau. En se déposant sur le substrat 40, la vapeur de matériau transportée par le jet plasma résultant 30 forme un dépôt 50, de morphologie essentiellement colonnaire.

[0040] Une torche plasma fonctionnant typiquement à pression ambiante, il n'est pas nécessaire d'établir le vide dans l'enceinte 2 contenant les torches plasma 10, 20 et le substrat 40. Le coût de mise en oeuvre du présent procédé, qui permet le dépôt du matériau en phase vapeur sur un substrat, est donc plus faible que celui des technologies actuelles de dépôt en phase vapeur. Pour améliorer le dépôt, il est possible toutefois d'établir un vide primaire dans l'enceinte 2. Mais contrairement aux technologies actuelles de dépôt en phase vapeur, il n'est pas nécessaire d'établir dans l'enceinte un vide secondaire, et le coût de mise en oeuvre du présent procédé est donc moindre.

[0041] Typiquement le diamètre d'une torche plasma est de 6 mm. Afin d'améliorer le processus d'évaporation, il est possible d'utiliser des diamètres de torche supérieurs.

[0042] Le matériau à déposer sur le substrat 40 est typiquement une céramique, car les barrières thermiques possédant les meilleures propriétés sont obtenues avec des céramiques. Typiquement, les céramiques utilisées sont des zircons yttrées, en particulier une zirconne yttrée comprenant une teneur massique d'oxyde d'yttrium entre 4% et 20%. D'autres céramiques peuvent être utilisées, comme par exemple zirconne pouvant être stabilisée avec au moins un des oxydes sélectionnés dans la liste suivante : CaO, MgO, CeO₂, et les oxydes de terres rares, à savoir les oxydes de scandium, de lanthane, de cérium, de praséodyme, néodyme, prométhium, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium, lutétium.

[0043] Le substrat 40 peut comporter en surface une sous-couche de liaison sur laquelle le matériau jouant le rôle de barrière thermique est déposé pour former le dépôt 50. Cette sous-couche permet un meilleur accrochage entre le substrat 40 et le matériau déposé formant le dépôt 50, et joue également le rôle d'une barrière thermique supplémentaire. Par exemple, la sous-couche peut être un alliage alumino-formeur résistant à l'oxydation-corrosion tel qu'un alliage apte à former une couche d'alumine protectrice par oxydation, un alliage de type MCrAlY, M étant un métal choisi parmi le nickel, le chrome, le fer ou le cobalt.

[0044] Il est possible également d'introduire dans chacune des torches plasma 10, 20 un matériau différent, de façon à obtenir sur le substrat 40 un dépôt 50 dont la composition est différente de celle de chacun des matériaux introduits dans les torches plasma 10, 20. Le débit de poudre introduite dans chaque torche 10, 20 peut être le même ou différent d'une torche à l'autre. Par ailleurs, le débit de poudre introduite dans chaque torche 10, 20 peut être constant dans le temps ou variable dans le temps.

[0045] Le procédé pour le dépôt sur un substrat d'un matériau jouant le rôle de barrière thermique a été décrit dans le cas où deux torches plasma sont utilisées. Toutefois, un nombre plus important de torches pourrait être utilisé pour le dépôt.

Revendications

1. Procédé pour le dépôt sur un substrat (40) d'un matériau jouant le rôle de barrière thermique, ledit matériau étant avant dépôt sous forme de poudre, **caractérisé en ce que** ladite poudre est introduite dans le jet plasma (12) d'une première torche plasma (10) et dans le jet plasma (22) d'au moins une deuxième torche plasma (20), la première torche plasma (10) et au moins la deuxième torche plasma (20) étant disposées dans une enceinte (2) et orientées de sorte que leurs jets plasma (12,22) se croisent de façon à créer un jet plasma résultant (30) dans lequel ladite poudre est vaporisée, ledit substrat (40) étant placé dans l'axe dudit jet plasma résultant (30).
2. Procédé selon la revendication 1 **caractérisé en ce que** seulement deux desdites torches plasma (10, 20) sont utilisées.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 **caractérisé en ce qu'il** existe une dépression dans ladite enceinte (2).
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 **caractérisé en ce que** les axes desdites torches (10, 20) sont les génératrices d'un cône d'axe central (z), l'axe de chacune desdites torches (10, 20) faisant avec l'axe central (z) du cône un angle (α) compris entre 20° et 60°, l'axe central (z) du cône étant dirigé vers la surface (42) du substrat (40) destinée à recevoir le matériau à déposer.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 **caractérisé en ce que** la distance D entre chacune desdites torches (10, 20) et ledit substrat (40) est comprise entre 50 mm et 500 mm.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 **caractérisé en ce que** ledit matériau est une céramique.
7. Procédé selon la revendication 6 **caractérisé en ce que** ladite céramique est choisie dans un groupe comprenant de la zircone yttrée, de la zircone pouvant être stabilisée avec au moins un des oxydes sélectionnés dans la liste suivante : CaO, MgO, CeO₂, et les oxydes de terres rares.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** ledit substrat (40) peut comporter en surface (42) une sous-couche de liaison sur laquelle ledit matériau jouant le rôle de barrière thermique est déposé.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 **caractérisé en ce que** ledit matériau introduit sous forme de poudre dans chacune desdites torches (10, 20) est différent d'une torche à l'autre.
10. Installation destinée au dépôt sur un substrat (40) d'un matériau jouant le rôle de barrière thermique, ledit matériau étant avant dépôt sous forme de poudre, **caractérisée en ce qu'elle** comprend une enceinte (2) dans laquelle est disposé ledit substrat, une première torche plasma (10) et au moins une deuxième torche plasma (20) disposées dans ladite enceinte (2) de façon que lorsque ladite poudre est introduite dans le jet plasma (12) de ladite première torche plasma (10) et dans le jet plasma (22) d'au moins ladite deuxième torche plasma (20), le jet plasma (12) de ladite première torche plasma (10) et le jet plasma (22) de ladite deuxième torche plasma (20) se croisent ce par quoi on crée un jet plasma résultant (30) dans lequel ladite poudre est vaporisée, ledit substrat (40) étant placé dans l'axe dudit jet plasma résultant (30).
11. Installation selon la revendication 10 **caractérisée en ce que** le diamètre interne de chacune desdites torches (10, 20) est supérieur à 6 mm.
12. Pièce thermomécanique obtenue par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

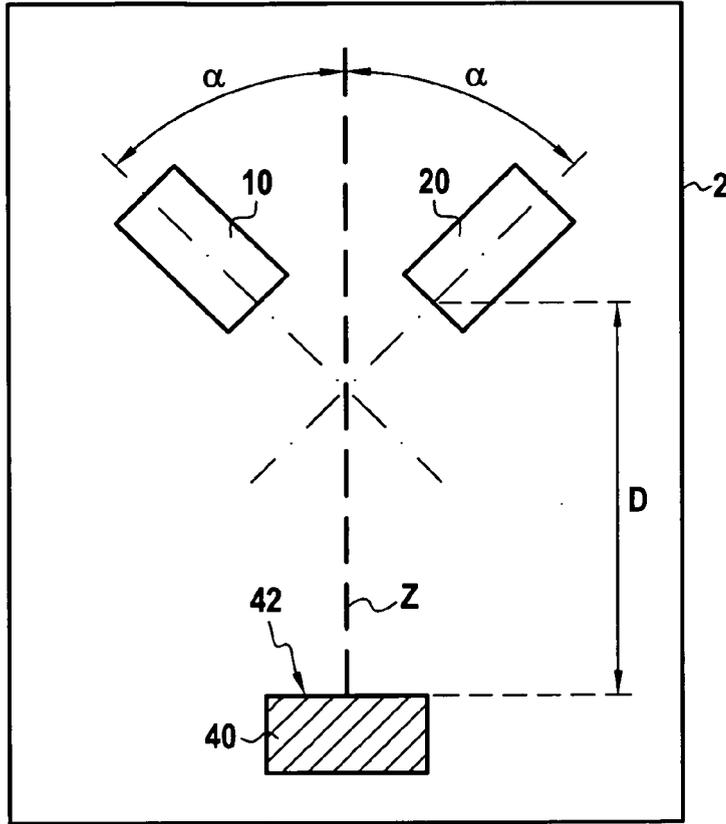


FIG. 1

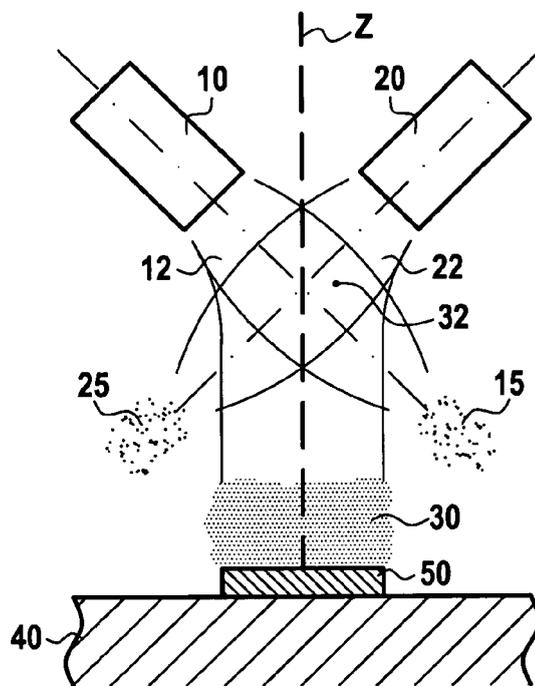


FIG. 2



DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
A	US 4 818 837 A (PFENDER EMIL [US]) 4 avril 1989 (1989-04-04) * colonne 5, ligne 43 - colonne 6, ligne 35 * * colonne 10, ligne 61 - colonne 11, ligne 2; figure 4 *	1,2,4,10	INV. H05H1/44 H05H1/42
A	----- US 3 714 390 A (FOEX M ET AL) 30 janvier 1973 (1973-01-30) * colonne 10, ligne 7 - ligne 15 *	1	
A	----- US 3 997 468 A (MALJUSHEVSKY PAVEL PETROVICH ET AL) 14 décembre 1976 (1976-12-14) * colonne 3, ligne 1 - ligne 4 * * colonne 3, ligne 26 - ligne 43 * * colonne 4, ligne 8 - ligne 33 * * figure *	1,2,4	
A	----- US 3 912 235 A (JANSSEN KENNETH T) 14 octobre 1975 (1975-10-14) * colonne 1, ligne 5 - ligne 9 * * colonne 1, ligne 44 - ligne 50 *	9	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
			H05H
6 Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
La Haye		24 mai 2007	Capostagno, Eros
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			

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

EP 07 29 0212

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.

24-05-2007

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4818837	A	04-04-1989	AUCUN	
US 3714390	A	30-01-1973	DE 1965576 A1	27-08-1970
			FR 1600278 A	20-07-1970
			GB 1298680 A	06-12-1972
US 3997468	A	14-12-1976	AUCUN	
US 3912235	A	14-10-1975	AUCUN	

EPO FORM P0460

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