

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 01.02.02.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la demande : 08.08.03 Bulletin 03/32.

56 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

71 Demandeur(s) : SNPE Société anonyme — FR.

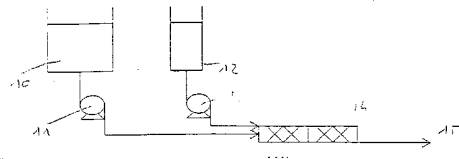
72 Inventeur(s) : GAUDRE MARIE, GIRAUD ERIC SERGE et TAUZIA JEAN MICHEL.

73 Titulaire(s) :

74 Mandataire(s) :

54 PROCEDE BICOMPOSANT SEMI-CONTINU DE COULEE DE PATE DE PROPERGOL SOLIDE.

57 L'invention se situe dans le domaine des propergols de type composite. Elle a pour objet un procédé pour la coulée de pâte de propergol dans un moule pour fabriquer un bloc de propergol solide, ladite pâte comprenant un prépolymère liquide, un réticulant, au moins une charge solide pulvérulente et divers additifs, la coulée se fait à partir du mélange dans un mélangeur (3, 16) de deux groupes de composants: le premier groupe de composants, stocké dans une cuve (1, 10), représente environ 80% à environ 99% du produit fini et comprend essentiellement le polymère, les charges solides pulvérulentes et une partie des additifs; le deuxième groupe de composants, stocké dans une cuve (2, 12), représente environ 20% à environ 1% du produit fini et comprend tout le réticulant et l'autre partie des additifs. Des pompes dont les débits sont couplés alimentent le mélangeur.



La présente invention se situe dans le domaine des blocs ou chargements de propergol solide.

5 Plus particulièrement elle a pour objet un procédé de préparation et de coulée d'une pâte de propergol, de type composite, dans un moule pour préparer un bloc ou un chargement de propergol solide. L'invention s'applique notamment à la fabrication de gros chargements pour lanceur spatial.

10

Un propergol solide de type composite comprend une matrice polymérique solide ou liant, des charges solides pulvérulentes : oxydantes, éventuellement réductrices et/ou énergétiques ainsi que divers additifs de 15 faisabilité, de performances.

20 Le liant est préparé à partir d'une résine polymérisable liquide avec des terminaisons chimiquement réactives qui vont être réticulées par au moins un réticulant lui aussi liquide. On introduit dans la résine liquide, suivant un ordre approprié, les différents ingrédients du propergol, puis le réticulant. La résine en durcissant par une cuisson à une température compatible avec la présence de matériaux 25 pyrotechniques, va enrober tous les ingrédients et notamment les charges pulvérulentes pour former un corps solide.

30 Les ingrédients sont choisis de façon à assurer la combustion du propergol pour produire des gaz. Cette combustion se fait, en général, par couches parallèles : la vitesse de régression du front de flamme est de quelques millimètres à quelques centimètres par seconde.

35 On trouvera par exemple dans DAVENAS "Technologie des propergols solides", chapitres 10 et 11, Masson 1989

plus de détails sur les différents ingrédients entrant dans la composition des propergols de type composite.

5 Le procédé actuellement utilisé pour fabriquer de tels blocs est un procédé discontinu, dit par "batch", consistant à préparer une certaine qualité de produit et à couler un certain nombre de chargements.

10 Dans une première étape les différents ingrédients sont introduits selon un ordre approprié et soigneusement et longuement malaxés, dans des conditions de pressions (en général le vide) et de températures bien précises. Pour l'étape suivante, ce mélange qui se présente sous forme d'une pâte est coulée dans un moule, 15 avec des outillages de mise en forme. L'ensemble subit une cuisson pour assurer le durcissement de la pâte. Le moule constitue dans certains cas l'enveloppe même du propulseur, enveloppe qui est convenablement préparée pour la réalisation du chargement.

20 L'introduction du réticulant dans le mélange se fait vers la fin de l'étape de malaxage ; la pâte va alors commencer à durcir : la coulée ne peut se faire que durant un temps limité, dit vie de pot, pendant 25 lequel le mélange reste assez fluide pour être coulé. Il faut donc que la coulée dans le moule suive le plus rapidement possible la fin de malaxée ; ce qui implique de plus de faire un compromis entre la vie de pot et la durée de la cuisson.

30 Pour la fabrication de gros chargements, de quelques dizaines à quelques centaines de tonnes, utilisés en général dans le domaine spatial (accélérateurs accolés au lanceur) il faut enchaîner 35 plusieurs malaxées-coulées dans la même enveloppe. L'enchaînement des malaxées et des coulées doit être

précis et rigoureux. Il faut réaliser aussi un choix économique entre la taille des malaxeurs disponibles et celle du chargement. Dans tous les cas le cycle de fabrication est long et coûteux car il y a une
5 immobilisation importante des matériels et du personnel pendant la fabrication.

Une solution au problème de la vie de pot, dans le cas de la fabrication de petits objets, est suggérée par
10 un procédé bicomposant semi-continu, décrit par J.M. TAUZIA dans "Some comments on processing energetics materials - Compatibility and Processing Symposium - ADPA - 23-25 octobre 1989 (à VIRGINIA BEACH).

15 Le procédé décrit dans cet article consiste à séparer la composition en deux groupes de composants de viscosité équivalente qui sont ensuite mélangés, dans un rapport massique proche de 1/1, juste avant la coulée dans le moule. L'un des groupes de composants comporte
20 le polymère devant constituer le liant, la moitié des charges pulvérulentes et certains additifs ; l'autre groupe de composants comporte le réticulant, lui aussi sous une forme de polymère, l'autre moitié des charges pulvérulentes et le restant des additifs. Ces deux
25 groupes de composants sont chimiquement stables lorsqu'ils sont séparés.

Toutefois ce procédé présente plusieurs inconvénients. Les deux groupes de composants comportent
30 chacun une moitié des charges pulvérulentes donc des ingrédients pyrotechniques, les deux groupes de composants doivent être préparés et conservés dans des installations appropriées et répondant à des normes strictes de sécurités ; par la suite nous dirons plus
35 brièvement installations sécurisées.

Par ailleurs le mélange homogène de ces deux groupes de composants également visqueux est difficile à réaliser.

5 Enfin la composition finale obtenue, notamment par le liant, est différente de celle du procédé "batch" puisque le procédé bicomposant forme le liant à partir du mélange de deux polymères : le propergol ainsi obtenu doit faire l'objet d'une nouvelle homologation pour
10 l'utilisation envisagée. C'est une opération longue et coûteuse.

 Le procédé bicomposant avec un mélange dans le rapport 1/1 de deux groupes de composants n'est donc pas
15 entièrement satisfaisant ; et ne paraît pas applicable, de façon simple, à la fabrication de gros chargements.

20 La présente invention reprenant une technique bicomposant a pour but de résoudre les problèmes précédemment posés.

 La présente invention concerne donc un procédé
25 bicomposant semi-continu pour la coulée de pâte de propergol dans un moule pour fabriquer un bloc de propergol solide par cuisson de la pâte, ladite pâte comprenant un prépolymère liquide, un réticulant liquide, au moins une charge solide pulvérulente et
30 divers additifs, la coulée se faisant à partir du mélange de deux groupes de composants et ledit procédé est caractérisé en ce que le premier groupe de composants représente environ 80 % à environ 99 % du produit fini et comprend essentiellement le prépolymère,
35 toutes les charges solides pulvérulentes et une partie des additifs ; le deuxième groupe de composants

représente environ 20 % à environ 1 % du produit fini et comprend tout le réticulant et l'autre partie des additifs. Les additifs comprendront notamment une partie du plastifiant du propergol. On peut encore dire que le rapport massique de mélange des deux groupes de composants est compris entre environ 80/20 et environ 99/1.

Préférentiellement le premier groupe de composants représente environ 90 % à environ 99% du produit fini et le deuxième groupe de composants représente environ 10% à environ 1% du produit fini. Le rapport massique de mélange des deux groupes de composants est compris entre environ 90/10 et environ 99/1.

Le liant du propergol est soit obtenu à partir d'un polybutadiène carboxytélchéétique ou, préférentiellement, hydroxytelchéétique réticulé dans ce dernier cas par un isocyanate sous forme de monomère, soit le liant est obtenu à partir d'un prépolymère d'oxétane ou d'oxirane substitué ; de polymère nitraminé ou nitraté ; de polyester ou de polyether.

Les charges pulvérulentes comportent au moins une charge oxydante choisie dans le groupe des perchlorates ou des nitrates non organiques par exemple du nitrate d'ammonium ou du perchlorate d'ammonium. Une partie de ces charges pulvérulentes oxydantes peut être remplacée par des charges énergétiques telles que des nitramines, par exemple de l'octogène ou de l'hexogène.

Enfin les charges pulvérulentes peuvent aussi comprendre, pour augmenter les performances du propergol, des charges réductrices sous forme de poudre métallique, par exemple de l'aluminium.

Parmi les divers additifs habituellement utilisés pour la fabrication des propergols nous mettrons un peu à part le plastifiant et le catalyseur de réticulation dont les natures et les taux peuvent avoir des effets
5 intéressants dans la présente invention, comme nous le verrons par la suite.

Notamment le choix du plastifiant et de son taux dans le premier groupe de composants évite les problèmes
10 de décantation des charges solides pendant la durée du stockage de ce groupe de composants.

Avantageusement le deuxième groupe de composants comprend uniquement le réticulant liquide sous forme
15 monomère, sans aucun des additifs du propergol qui sont tous incorporés dans le premier groupe de composants.

Selon une première variante du procédé le mélange se fait en deux étapes :

20

- une première étape de mise à la quantité, par un dosage précis des deux groupes de composants dans le rapport massique souhaité, les deux groupes de composants sont alors sommairement mélangés,

25

- une deuxième étape d'homogénéisation, au cours de laquelle le mélange sommaire précédent est soigneusement mélangé, avant la coulée dans le moule.

30

Avantageusement les deux étapes de mélange sont découplées par le passage du mélange mis à la quantité dans un réservoir tampon, avant d'être repris pour le mélange d'homogénéisation. Le temps de séjour dans le réservoir tampon est le plus bref possible.

35

Les deux étapes de mélange se font par tous les moyens appropriés, mais préférentiellement elles se font par des mélangeurs statiques.

5 Préférentiellement le mélange de mise à la quantité se fait à basse pression et le mélange d'homogénéisation se fait à haute pression.

10 Le découplage des deux étapes par le passage du mélange mis à la quantité dans un réservoir tampon permet de reprendre ledit mélange à haute pression pour faire l'étape de mélange d'homogénéisation et de couler la pâte avec un débit élevé. Ce fort débit est nécessaire pour la coulée, dans des conditions
15 économiques satisfaisantes, des gros chargements. L'élévation de pression du mélange mis à la quantité se fait par une pompe placée en sortie du réservoir tampon.

Avantageusement le mélange de mise à la quantité se
20 fait à basse pression entre environ 0,006MPa et environ 1MPa ; et le mélange d'homogénéisation se fait à haute pression entre environ 2MPa et environ 2,5MPa.

Avantageusement encore le mélange d'homogénéisation
25 se fait à la température de cuisson de la pâte du propergol, entre environ 20°C et environ 80°C. Par cuisson à environ 20°C il faut entendre simplement le maintien de la température de la pâte de propergol à la température ambiante. La température de cuisson peut
30 être abaissée par l'augmentation du taux de catalyseur de réticulation parmi les additifs. Le mélange et la coulée à la même température que celle de la cuisson a l'avantage de limiter des problèmes de retrait thermique.

35

Selon une seconde variante du procédé le mélange des deux groupes de composants se fait en une seule étape. Là encore le mélange se fait par tout moyen approprié mais préférentiellement il se fait dans un mélangeur statique, alimenté dans le rapport massique voulu. Le mélangeur statique fonctionne à haute pression, entre environ 2MPa et environ 2,5MPa. Avantageusement le mélange se fait, comme précédemment, à la température de cuisson de la pâte de propergol entre environ 20°C et environ 80°C. Cette température de cuisson peut être baissée vers la limite basse, en augmentant le taux de catalyseur de réticulation.

Cette invention essentiellement caractérisée par un choix particulier des deux groupes de composants qui seront mélangés dans un rapport massique précis résout les problèmes laissés en suspend par le procédé bicomposant de l'état de la technique.

Ce procédé conserve bien sûr l'avantage du procédé bicomposant qui est de s'affranchir de la vie de pot.

Les séquences de malaxages pour préparer les deux groupes de composants sont totalement indépendantes de celles de leur mélange et de leur coulée qui peut intervenir très longtemps après la préparation de ces deux groupes de composants.

Seul le premier groupe de composants qui contient toute la charge pulvérulente, donc les produits pyrotechniques requiert d'être préparé avec soin et stocké dans des installations sécurisées. Le second groupe de composants, qui peut se réduire au seul réticulant, est préparé et stocké dans des conditions très simples.

Par ailleurs le second groupe de composant est essentiellement liquide et se mélange sans problème avec le premier groupe de composants qui lui se présente sous forme d'une pâte.

5

Ceci permet d'adapter facilement les conditions de pression et de débit au moment de la coulée de gros chargement. Donc de réduire considérablement la durée et le coût du cycle de fabrication.

10

Enfin dans le procédé de l'invention le réticulant étant introduit sous forme de monomère liquide le liant obtenu sera identique à celui du procédé "batch", donc la composition finale étant la même, le propergol ne
15 devra pas être de nouveau homologué ce qui réduit considérablement les coûts.

20

L'invention va être décrite plus en détail à l'aide des figures 1 et 2 qui représentent de façon très schématique des exemples d'installations pour la mise en oeuvre des deux variantes du procédé.

25

La figure 1 décrit une installation pour mettre en oeuvre l'invention selon un premier mode en deux étapes découplées.

30

La figure 2 décrit une installation pour mettre en oeuvre l'invention selon un second mode en une seule étape.

35

Ces deux variantes du procédé de l'invention supposent la préparation préalable des deux groupes de composants.

Tout d'abord le deuxième groupe de composant qui comprend essentiellement le réticulant liquide sous forme monomère est éventuellement quelques additifs, est très simple à préparer. Il s'agit d'un mélange avec agitation mécanique par exemple. Ce groupe de composants ne représente qu'une masse faible du produit fini, une seule cuve suffira à la stocker.

Par contre, le premier groupe de composants comprend le prépolymère liquide, la totalité des charges solides pulvérulentes et les additifs doit être préparé avec les mêmes précautions et soins qu'un propergol. Le mélange constituant ce groupe de composants est chimique stable puisqu'il n'y a pas de réticulant ; le choix convenable du plastifiant évite la décantation des charges solides et permet de conserver de façon prolongée ce mélange dans des installations sécurisées appropriées.

Ce groupe de composants représente la majorité du produit fini et dans le cas d'un gros chargement (par exemple 100t), une grande quantité de produit qu'il faut préparer par plusieurs malaxées et conserver dans plusieurs cuves compte tenu des tailles des malaxeurs et cuves disponibles.

La figure 1 représente très schématiquement une installation pour la mise en oeuvre du procédé de l'invention selon une première variante.

Les cuves 1 et 2 contenant respectivement les premier et deuxième groupes de composants alimentent un mélangeur statique 3.

Sur les cuves 1 et 2 les pistons 8 et 9, entraînés par un mécanisme non représenté, alimentent dans le

rapport massique souhaité le mélangeur statique 3 qui fait un mélange sommaire, mais mis à la quantité, des deux groupes de composants, il alimente un réservoir tampon 4. En sortie du réservoir tampon une pompe 5 élève la pression du mélange pour alimenter un mélangeur statique 6, fonctionnant à haute pression, la sortie 7 du mélangeur alimente directement le moule de coulée.

Pour la fabrication de gros chargement la quantité nécessaire de mélange du premier groupe de composants dépasse les capacités d'une seule cuve. Il suffit de disposer plusieurs cuves du type 1 sur l'alimentation du mélangeur statique 3 et par un système particulier de vannage de puiser le mélange successivement dans les cuves.

La figure 2 représente très schématiquement une installation pour la mise en oeuvre du procédé selon une deuxième variante.

Les cuves 10 et 12 contiennent respectivement les premier et deuxième groupes de composants. Des pompes 11 et 13, fonctionnant à haute pression et dont les débits sont dans le rapport massique souhaité, alimentent un mélangeur statique 14, dont la sortie 15 alimente directement le moule de coulée.

Les pompes de dosage et de mise en pression sont choisies dans le matériel classique : ce sont soit des pompes péristaltiques, soit des pompes à vis (par exemple marque STEIBLÉ) soit des pompes à double piston alternatif (par exemple marque PUTZMEISTER) soit par des pistons directement placés sur les cuves des deux groupes de composants.

35

Les mélangeurs statiques sont des conduits contenant des croisillons obligeant la pâte qui y passe à se séparer et à se remélanger. Ces conduits sont dimensionnés en diamètre, en fonction du débit et le
5 nombre d'éléments unitaires assure la qualité du mélange en fonction de la pression disponible. On utilise 4 éléments unitaires pour un mélange à basse pression et jusqu'à 12 éléments unitaires pour un mélange à haute pression. Un mélangeur constitué d'éléments unitaires à
10 double paroi permet par la circulation d'un fluide caloporteur approprié de chauffer à la température de coulée souhaitée la pâte de propergol.

Pour un propergol dont la matrice polymérique à
15 base d'une résine polybutadiène hydroxytéléchélique représente 14 % en masse du produit fini, contenant 82% en masse de perchlorate d'ammonium et 4% en masse d'aluminium on a mesuré les propriétés mécaniques du propergol fabriqué par le procédé de la présente
20 invention. La densité est de 1,72, le module d'Young est compris entre 5 et 7MPa et la résistance à la rupture est de 1,1MPa : ces valeurs sont comparables aux valeurs obtenues par le procédé "batch".

REVENDEICATIONS

1) Procédé bicomposant semi-continu pour la coulée de
pâte de propergol dans un moule pour fabriquer un bloc
5 de propergol solide, ladite pâte comprenant un polymère
liquide, un réticulant, au moins une charge solide
pulvérulente et divers additifs, la coulée se faisant à
partir du mélange de deux groupes de composants
caractérisé en ce que le premier groupe de composants
10 représente environ 80% à environ 99% du produit fini et
comprend essentiellement le polymère, les charges
solides pulvérulentes et une partie des additifs ; le
deuxième groupe de composants représente environ 20% à
environ 1% du produit fini et comprend tout le
15 réticulant et l'autre partie des additifs.

2) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en
ce que le premier groupe de composants représente
environ 90% à environ 99% du produit fini et que le
20 deuxième groupe de composants représente environ 10% à
environ 1% du produit fini.

3) Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé
en ce que le deuxième groupe de composant ne comprend
25 que le réticulant.

4) Procédé selon la revendication 1, 2 ou 3,
caractérisé en ce que le mélange se fait en deux
étapes :

30

- une première étape de mise à la quantité, par un dosage précis des deux groupes de composants mélangés à basse pression,
- une deuxième étape d'homogénéisation à haute pression
35 du mélange précédent.

- 5) Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que les deux étapes sont découplées par le passage du mélange mis à la quantité dans un réservoir tampon.
- 5 6) Procédé selon la revendication 4 ou 5, caractérisé en ce que les deux étapes successives se font dans des mélangeurs statiques respectivement à basse pression et à haute pression.
- 10 7) Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le mélange de mise à la quantité ; à basse pression se fait entre 0,006MPa et 1MPa.
- 15 8) Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le mélange d'homogénéisation, à haute pression, se fait entre 2MPa et 2,5MPa.
- 20 9) Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le mélange d'homogénéisation se fait à la température de cuisson entre environ 20°C et environ 80°C.
- 25 10) Procédé selon la revendication 1, 2 ou 3 caractérisé en ce que le mélange des deux groupes de composants se fait en une seule étape.
- 30 11) Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le mélange des deux groupes de composant se fait dans un mélangeur statique à haute pression.
- 35 12) Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le mélange se fait à la température de cuisson, entre environ 20°C et environ 80°C.

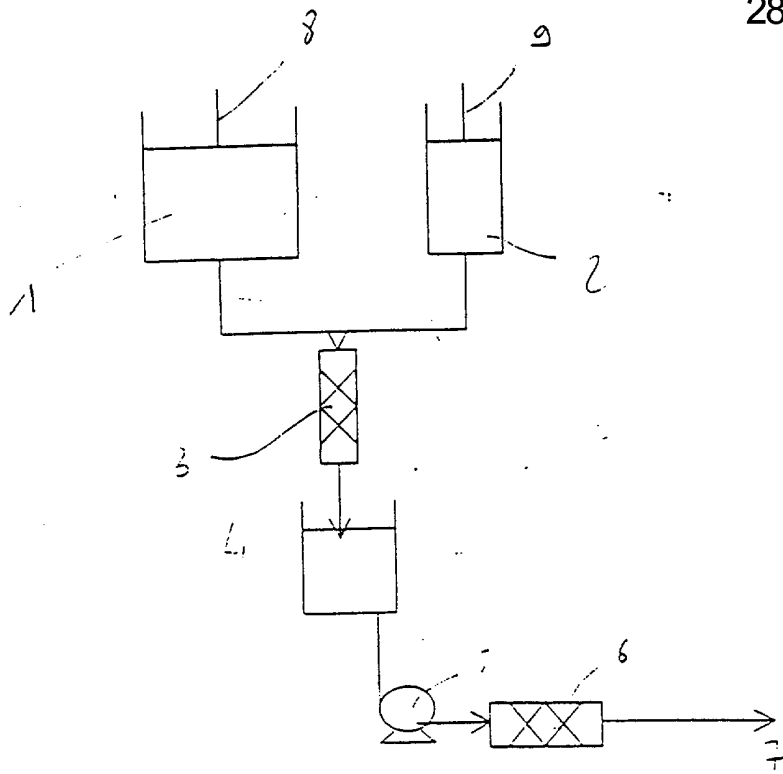


Fig 1

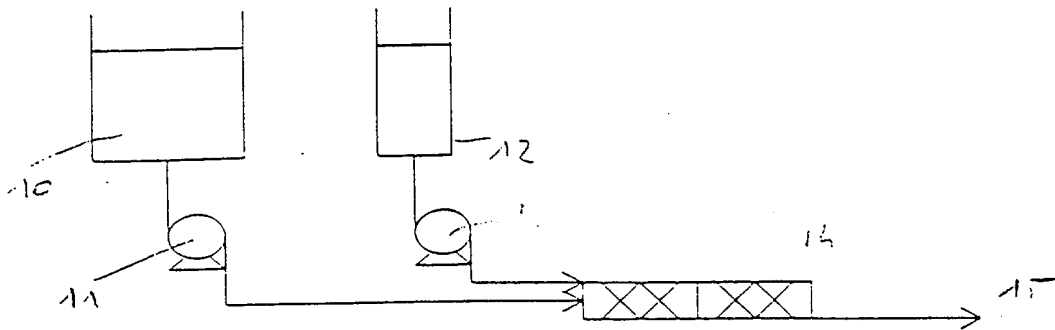


Fig 2

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI	
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes			
X	GB 1 605 257 A (AEROJET-GENERAL CORPORATION) 24 septembre 1986 (1986-09-24)	1-3	C06B47/00	
Y	* page 11, ligne 26 - ligne 53; revendications *	10-12		
X	EP 0 553 476 A (HERCULES INCORPORATED) 4 août 1993 (1993-08-04)	1-3		
Y	* revendications; exemple 1 *	10-12		
Y	US 4 191 480 A (H. HIORTH) 4 mars 1980 (1980-03-04) * colonne 1, ligne 7 - ligne 13 * * colonne 2, ligne 3 - ligne 41 * * colonne 4, ligne 45 - ligne 54; revendications *	10-12		
Y	DE 41 15 201 A (REINHARDT-TECHNIK GMBH & CO.) 9 janvier 1992 (1992-01-09) * page 1, ligne 17 - ligne 33 * * colonne 3, ligne 1 - ligne 11; revendications; figure 1 *	10-12		
A	DE 43 13 171 A (MICAFIL VAKUUMTECHNIK AG) 27 octobre 1994 (1994-10-27) * colonne 5, ligne 65 - colonne 6, ligne 35; revendications; figures *	4-12		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
A	WO 92 22377 A (VERFAHRENSTECHNIK HÜBERS GMBH) 23 décembre 1992 (1992-12-23) * page 9 - page 11; revendications; figures *	10-12		C06B
A	US 5 739 252 A (S. KIRCHMEYER ET AL.) 14 avril 1998 (1998-04-14) * revendications *	4-9		
	-/--			
Date d'achèvement de la recherche		Examineur		
22 novembre 2002		Schut, R		
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS				
<p>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</p>				
<p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>				

1
EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 617045
FR 0201214

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	WO 01 72861 A (TEN CATE ENBI INTERNATIONAL) 4 octobre 2001 (2001-10-04) * revendications; figures * -----	4-12	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
22 novembre 2002		Schut, R	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>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</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0201214 FA 617045**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 22-11-2002
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB 1605257	A	24-09-1986	DE	1446902 C1	24-05-1984
EP 553476	A	04-08-1993	US	5271778 A	21-12-1993
			DE	69220200 D1	10-07-1997
			DE	69220200 T2	18-09-1997
			EP	0553476 A1	04-08-1993
			JP	5270963 A	19-10-1993
US 4191480	A	04-03-1980	NO	771200 A	05-10-1978
			CA	1092599 A1	30-12-1980
			DE	2813865 A1	19-10-1978
			ES	468489 A1	01-01-1979
			GB	1598107 A	16-09-1981
			JP	1139875 C	24-03-1983
			JP	54000264 A	05-01-1979
			JP	57031444 B	05-07-1982
			SE	426388 B	17-01-1983
			SE	7803236 A	05-10-1978
			ZA	7801650 A	28-03-1979
DE 4115201	A	09-01-1992	DE	9005388 U1	23-08-1990
			DE	4115201 A1	09-01-1992
DE 4313171	A	27-10-1994	DE	4313171 A1	27-10-1994
WO 9222377	A	23-12-1992	DE	4119415 A1	17-12-1992
			AT	131413 T	15-12-1995
			DE	59204698 D1	25-01-1996
			WO	9222377 A1	23-12-1992
			EP	0590099 A1	06-04-1994
			US	5529212 A	25-06-1996
US 5739252	A	14-04-1998	DE	19520731 A1	12-12-1996
			CA	2178055 A1	08-12-1996
			DE	59603832 D1	13-01-2000
			EP	0747408 A1	11-12-1996
			ES	2139983 T3	16-02-2000
			JP	8337627 A	24-12-1996
WO 0172861	A	04-10-2001	US	6435854 B1	20-08-2002
			AU	7657401 A	08-10-2001
			EP	1248674 A2	16-10-2002
			WO	0172861 A2	04-10-2001