

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication :

2 980 207

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national :

11 58396

⑤① Int Cl⁸ : **C 08 L 77/06** (2013.01), **C 08 J 3/20**, **C 08 K 7/14**

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 21.09.11.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 22.03.13 Bulletin 13/12.

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

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : *RHODIA OPERATIONS Société par
actions simplifiée — FR.*

⑦② Inventeur(s) : YU YEONG CHOOOL et JUNG JIN
KYUNG.

⑦③ Titulaire(s) : RHODIA OPERATIONS Société par
actions simplifiée.

⑦④ Mandataire(s) : RHODIA OPERATIONS Société par
actions simplifiée.

⑤④ COMPOSITION COMPRENANT DU POLYAMIDE 66 ET DU POLYAMIDE 610.

⑤⑦ La présente invention concerne une composition com-
prenant au moins du polyamide 66 et du polyamide 610; et
éventuellement des charges et/ou additifs. Une telle compo-
sition présente une bonne résistance chimique, notamment
aux chlorures et aux liquides de refroidissement.

FR 2 980 207 - A1



Composition comprenant du polyamide 66 et du polyamide 610

La présente invention concerne une composition comprenant au moins du
5 polyamide 66 et du polyamide 610 ; et éventuellement des charges et/ou additifs.
Une telle composition présente une bonne résistance chimique, notamment aux
chlorures et aux liquides de refroidissement.

Parmi les propriétés que l'on cherche souvent à contrôler pour un matériau
10 polyamide destiné à être mis en forme par des techniques telles que l'injection,
l'injection-gaz, l'extrusion, l'extrusion-soufflage, on cite la rigidité, la résistance aux
chocs, la stabilité dimensionnelle, en particulier à température relativement élevée,
le faible retrait après mise en forme, l'aptitude à la mise en peinture par différents
procédés, l'aspect de surface, la densité. Ces propriétés peuvent être contrôlées,
15 dans certaines limites, par le choix d'un polyamide ou par l'adjonction au
polyamide de composés de différentes natures, comme des charges et/ou des
additifs. Dans ce dernier cas, on parle de compositions polymères. Le choix d'un
matériau pour une application donnée est généralement guidé par le niveau de
performance exigé vis à vis de certaines propriétés et par son coût. On cherche
20 toujours de nouveaux matériaux susceptibles de répondre à un cahier des charges
en terme de performance et/ou de coût. Le polyamide est par exemple un
matériau largement utilisé, notamment dans le domaine de l'industrie automobile.

Le polyamide est un polymère qui est résistant chimiquement, qui est stable à des
25 températures élevées et qui peut être mélangé à d'autres types de polymères afin
d'en modifier les propriétés. Toutefois certains polyamides comme le polyamide
66 ne présentent pas une bonne résistance aux agressions chimiques des
conditions extérieures, comme par exemple une résistance élevée au stress-
cracking dans les solutions d'halogénures, ou encore les liquides de
30 refroidissement qui sont mis en contact avec les articles polyamides.

On recherche un matériau à base de polyamide 66 présentant une meilleure résistance aux produits chimiques tout en ayant un bon compromis de propriétés mécaniques modifié, notamment avec une résistance aux chocs suffisante.

- 5 La demande vient de mettre en évidence que le mélange d'un polyamide 66 déséquilibré en groupements terminaux amines avec un polyamide 610 permettait de remédier aux inconvénients mentionnés précédemment. Une telle formulation permet notamment de présenter une résistance chimique aux solutions d'halogénures métalliques tel que le ZnCl_2 et aux solutions d'halogénure de métal
- 10 alcalino-terreux tel que le CaCl_2 , ou encore les liquides de refroidissement qui sont mis en contact avec les articles polyamides.

La CaCl_2 est notamment utilisé dans des unités de réfrigération, pour le salage des routes par grands froids, ou dans les ciments. Les liquides de refroidissement

15 sont souvent composé d'eau avec un additif comme l'éthylène glycol ou le propylène glycol permettant d'augmenter la température d'ébullition et/ou d'augmenter sa résistance au gel.

La présente invention a ainsi pour principal objet une composition susceptible

20 d'être obtenue par mélange d'au moins :

- (a) un polyamide 66, la quantité de groupements terminaux amines étant supérieure à la quantité de groupements terminaux acides ;
- (b) un polyamide 610 ; et
- (c) des charges de renfort ou de remplissage.

25

L'invention concerne aussi un procédé de fabrication d'une composition dans lequel on mélange au moins :

- (a) un polyamide 66, la quantité de groupements terminaux amines étant supérieure à la quantité de groupements terminaux acides ;
- 30 (b) un polyamide 610 ; et
- (c) des charges de renfort ou de remplissage.

L'invention concerne également l'utilisation d'une composition susceptible d'être obtenue par mélange d'au moins :

- (a) un polyamide 66, la quantité de groupements terminaux amines étant supérieure à la quantité de groupements terminaux acides ;
 - 5 (b) un polyamide 610 ; et
 - (c) des charges de renfort ou de remplissage,
- pour la fabrication d'articles présentant une résistance chimique améliorée.

10 L'invention concerne également l'utilisation d'une composition susceptible d'être obtenue par mélange d'au moins :

- (a) un polyamide 66, la quantité de groupements terminaux amines étant supérieure à la quantité de groupements terminaux acides ;
 - (b) un polyamide 610 ; et
 - (c) des charges de renfort ou de remplissage,
- 15 pour accroître la résistance chimique d'un article obtenu à partir de ladite composition.

Les polyamides 66 et 610 sont bien décrits dans la littérature, notamment dans le Nylon Plastics Handbook de M.I. Kohan ; Hanser, 1995. On entend notamment
20 par polyamide 66 un polyamide comprenant au moins 80 % en masse de motifs hexaméthylène adipamide. On entend notamment par polyamide 610 un polyamide comprenant au moins 80 % en masse de motifs hexaméthylène sebacamide. Ces polyamides peuvent donc parfaitement être des (co)polyamides. Les polyamides 66 et 610 sont généralement mélangés à chaud, notamment par
25 extrusion.

Concernant le polyamide 66, la quantité de groupements terminaux amines est de préférence supérieure ou égale à 50 meq/kg, plus préférentiellement supérieur ou égale à 70 meq/kg. La différence entre les quantités de groupements terminaux
30 amines et de groupements terminaux acides est de préférence supérieure ou égale à 5 meq/kg, encore plus préférentiellement supérieure à 10 meq/kg, particulièrement supérieure ou égale à 40 meq/kg.

Les quantités de groupements terminaux amines et/ou acides sont déterminées par dosages potentiométriques après dissolution du polyamide. Une méthode est par exemple décrite dans "Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis", volume 17, page 293, 1973. Les quantités de groupements terminaux aminé (GTA) et/ou
5 acide (GTC) peuvent être déterminées par dosage potentiométrique après complète dissolution du polyamide, par exemple dans le trifluoroéthanol, et ajout d'une base forte en excès. Les espèces basiques sont alors titrées par une solution aqueuse d'acide fort. La quantité de limiteur de chaîne est calculée par le rapport entre la quantité molaire de limiteur de chaîne ajoutée et la masse de
10 polymère produit. La quantité de limiteur de chaîne peut également être déterminée par hydrolyse du polyamide suivie d'une analyse par chromatographie liquide.

L'obtention d'un polyamide 66 déséquilibré aminé peut être réalisé de diverses
15 manières connues de l'homme du métier, telles que par exemple lors de la polymérisation en fonction du déséquilibre stœchiométrique des composés diamines et diacides, ou encore lors de l'extrusion par ajout de composés permettant d'obtenir un polyamide 66 final déséquilibré amine.

20 La composition comprend préférentiellement de 20 à 70 % en poids de polyamide 610, par rapport au poids total de la composition. La composition comprend préférentiellement de 40 à 80 % en poids de polyamide 610, par rapport au poids total de polyamide 610 et de polyamide 66.

25 La composition comprend préférentiellement de 15 à 60 % en poids de polyamide 66, par rapport au poids total de la composition.

La composition selon l'invention peut en outre comprendre des charges de renfort ou de remplissages. Celles-ci peuvent être par exemple des charges fibreuses
30 et/ou des charges non fibreuses.

Comme charge fibreuses on peut citer les fibres de verre, les fibres de carbone, les fibres naturelles, les fibres d'aramides, et les nanotubes, notamment de

carbone. On peut citer comme fibres naturelles le chanvre et le lin. Parmi les charges non fibreuses on peut notamment citer toutes les charges particulières, lamellaires et/ou les nanocharges exfoliables ou non exfoliables comme l'alumine, le noir de carbone, les argiles alumino-silicates, les montmorillonites, le phosphate de zirconium, le kaolin, le carbonate de calcium, les diatomées, le graphite, le mica, la silice, le dioxyde de titane, les zéolites, le talc, la wollastonite, les charges polymériques telles que, par exemple, des particules de diméthacrylates, les billes de verre ou de la poudre de verre.

Il est parfaitement possible selon l'invention que la composition comprenne plusieurs types de charges de renfort. De façon préférentielle, la charge la plus utilisée peut être les fibres de verres, du type dit coupé (chopped), notamment ayant un diamètre compris entre 7 et 14 μm . Ces charges peuvent présenter un ensimage surfacique qui assure l'adhésion mécanique entre les fibres et la matrice polyamide.

La concentration pondérale des charges de renfort ou de remplissage est comprise avantageusement entre 1 % et 60 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence entre 15 et 50 %.

La composition peut également comprendre des additifs classiquement utilisés pour la fabrication de compositions polyamides. Ainsi, on peut citer les lubrifiants, les agents ignifugeants, les plastifiants, les agents nucléants, les agents modificateurs de chocs, les catalyseurs, les stabilisants lumière et/ou thermique, les antioxydants, les antistatiques, les colorants, les matifiants, les additifs d'aide au moulage ou autres additifs conventionnels.

On peut notamment ajouter à la composition polyamide des agents modifiants la résistance aux chocs. Ce sont généralement des polymères d'élastomères qui peuvent être utilisés à cet effet. Les agents modificateurs de la résilience sont généralement définis comme ayant un module de traction ASTM D-638 inférieur à environ 500 MPa. Des exemples d'élastomères convenables sont les éthylène-ester acrylique-anhydride maléïque, les éthylène-propylène-anhydride maléïque,

les éthylène-propylène-diène momonère (EPDM) avec éventuellement un anhydride maléïque greffé.

On préfère notamment les agents modificateurs de chocs comprenant des groupements fonctionnels réactifs avec le polyamide. On peut par exemple citer les terpolymères d'éthylène, ester acrylique et glycidyl méthacrylate, les copolymères d'éthylène et de butyl ester acrylate, les copolymères d'éthylène, n-butyl acrylate et glycidyl méthacrylate, les copolymères d'éthylène et d'anhydride maléïque, les copolymères styrène-maléïmides greffés avec de l'anhydride maléïque, les copolymères styrène-éthylène-butylène-styrène modifié avec de l'anhydride maléïque, les copolymère styrène-acrylonitrile greffés anhydrides maléïques, les copolymères acrylonitrile butadiène styrène greffés anhydrides maléïques, et leurs versions hydrogénées. La proportion en poids de ces agents dans la composition totale est notamment comprise entre 0,1 et 40 %, préférentiellement être 5 et 20 %.

Ces charges et additifs peuvent être ajoutés à la composition polyamide par des moyens usuels adaptés à chaque charge ou additif, tel que par exemple lors de la polymérisation ou en mélange en fondu.

20

Les compositions thermoplastiques sont généralement obtenues par mélange des différents composés entrant dans la composition, les composés thermoplastiques étant sous forme fondue. On procède à plus ou moins haute température, à plus ou moins haute force de cisaillement selon la nature des différents composés. Les composés peuvent être introduits simultanément ou successivement. On utilise généralement un dispositif d'extrusion dans lequel la matière est chauffée, soumise à une force de cisaillement, et véhiculée. De tels dispositifs sont parfaitement connus de l'homme du métier. Selon un premier mode de réalisation, on mélange tous les composés en phase fondue au cours d'une unique opération, par exemple au cours d'une opération d'extrusion. On peut par exemple procéder à un mélange de granulés des matériaux polymériques, les introduire dans le dispositif d'extrusion afin de les fondre et de les soumettre à un cisaillement plus ou moins important. On peut, selon des modes de réalisations particuliers,

30

effectuer des pré-mélanges de certains des composés avant préparation de la composition finale.

Les compositions de l'invention sont généralement obtenus par mélange des
5 différents constituants à chaud, par exemple dans une extrudeuse mono ou bavis,
à une température suffisante pour maintenir la résine polyamide en milieu fondu ;
ou à froid dans un mélangeur mécanique notamment. Généralement, le mélange
obtenu est extrudé sous forme de joncs qui sont coupés en morceaux pour former
des granulés. Les composés peuvent être ajoutés à n'importe quel moment du
10 processus de fabrication du matériau plastique, notamment par mélange à chaud
ou à froid avec la matrice plastique. L'addition des composés et des additifs peut
être réalisée par ajout de ces composés dans la matrice plastique fondue sous
forme pure ou sous forme de mélange concentré dans une matrice telle que par
exemple une matrice plastique.

15 La composition est préférentiellement une composition à mouler, par exemple
sous forme de granulés ou de poudre, servant notamment à la fabrication
d'articles par un procédé de moulage ou de moulage par injection notamment.
L'invention concerne ainsi également un procédé de fabrication d'articles
20 plastiques mettant en œuvre la composition telle que décrite précédemment. La
composition selon l'invention peut être utilisée pour tout procédé de mise en
forme des matières plastiques, tels que par exemple les procédés de moulage,
notamment le moulage par injection, le rotomoulage, le frittage, la coulée, ou
d'extrusion comme l'extrusion soufflage et le filmage, ou encore les procédés de
25 filage. L'invention concerne ainsi aussi des procédés de fabrication d'articles
moulés ou extrudés par mise en forme d'une composition de l'invention.

Le formulation peut notamment servir à la réalisation d'articles destinés à recueillir
ou véhiculer des fluides, tels que des gaz ou des liquides, comme par exemple
30 des tubes, conduits, ou réservoirs. Ces articles peuvent être monocouche ou
multicouches. La formulation de l'invention peut notamment servir à former une
de ces couches des articles multicouches, par exemple en association avec
d'autres couches fait de divers polymères possibles.

Un langage spécifique est utilisé dans la description de manière à faciliter la compréhension du principe de l'invention. Il doit néanmoins être compris qu'aucune limitation de la portée de l'invention n'est envisagée par l'utilisation de ce langage spécifique. Des modifications, améliorations et perfectionnements peuvent notamment être envisagés par une personne au fait du domaine technique concerné sur la base de ses propres connaissances générales. Le terme et/ou inclut les significations et, ou, ainsi que toutes les autres combinaisons possibles des éléments connectés à ce terme. D'autres détails ou avantages de l'invention apparaîtront plus clairement au vu des exemples donnés ci-dessous uniquement à titre indicatif.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les composés utilisés sont les suivants :

- A-1 : polyamide 66 Technyl 26A, fabriqué par Rhodia, ayant un IV de 128 mL/g, (ISO 307 / acide formique) et une concentration en groupements terminaux acides de 81,7 meq/kg et une concentration en groupements terminaux amines de 48,2 meq/kg.
- A-2 : polyamide 66 Technyl fabriqué par Rhodia et ayant un IV de 150 mL/g, (ISO 307 / acide formique) et une concentration en groupements terminaux acides de 32,4 meq/kg et une concentration en groupements terminaux amines de 74,8 meq/kg.
- B : polyamide 610 ayant une viscosité relative de 2,8 (mesuré avec 1 % en poids d'acide sulfurique à 23°C) et un point de fusion de 218°C
- C : fibres de verre E de 4,5 mm de longueur
- Additifs comprenant des antioxydants et des agents de lubrification

Les compositions sont fabriqués par mélange des composés dans une extrudeuse bi-vis (diamètre intérieur 30 mm ; L/D=30). Le profil de température de l'extrudeuse est compris entre 260 et 280°C. La vitesse d'extrusion est comprise entre 250 et 300 rpm sous un vide de 50-70 cm Hg.

Les granulés obtenus et après séchage sont mis en forme dans une presse à injecter ENGEL avec une force de compression de 80 tonnes et un volume d'injection de 189,44 cc. La température du cylindre est de 280°C et la température du moule est de 80°C. Le cycle d'injection est de refroidissement est de 15 secondes environ. Différents spécimens selon les tests à effectuer ont été réalisés.

Les formulations sont testées et les résultats sont mentionnés ci-après :

10 **Exemple 1 : Résistance au CaCl₂**

Les échantillons ont été placés dans une solution aqueuse comprenant 30 % en poids de CaCl₂ à 130°C pendant 960 heures et les résultats sont mentionnés dans le Tableau 1 suivant :

15 **Tableau 1**

	Unité	C1	C2	1
A-1	%	64,0	33,0	-
A-2	%	-	-	33,0
B	%	-	31,0	31,0
C	%	35,0	35,0	35,0
Additifs	%	1,0	1,0	1,0
Résistance à la rupture Initiale	(ASTM D-638) MPa	206,0	201,0	199,0
Résistance à la rupture Après 960 heures	(ASTM D-638) MPa	87,6	120	131
Rétention	%	42,5	59,7	65,8

On soumet par ailleurs les échantillons sous forme d'haltères à des cycles de 4 heures dans une chambre à une pression de 19 MPa et 100°C. Les échantillons sont aspergés 3 fois par jour avec une solution aqueuse comprenant 50 % en poids de CaCl₂ (5 ml/jour). Une des extrémités des échantillons est soumise à une contrainte par un poids de 660 g. On observe à la surface des échantillons des

craquelures au bout de 3 cycles pour la composition C1, au bout de 24 cycles pour la composition C2 et au bout de 96 cycles seulement pour la composition 1.

Exemple 2 : Résistance au LLC

- 5 Les échantillons ont été placés dans un liquide de refroidissement de type LLC contenant 50% en poids d'eau et 50 % en poids d'éthylène glycol pendant 960 heures et les résultats sont mentionnés dans le Tableau 2 suivant :

Tableau 2

	Unité	C1	1
A-1	%	20,0	-
A-2	%	-	20,0
B	%	46,3	46,3
C	%	33,0	33,0
Additifs	%	0,7	0,7
Résistance à la rupture initial	(ASTM D-638) MPa	187,3	181,0
Résistance à la rupture Après 504 heures	(ASTM D-638) MPa	84,5	91,7
Rétention	%	45,1	50,7
Résistance à la rupture Après 700 heures	(ASTM D-638) MPa	74,6	80,7
Rétention	%	39,8	44,6

10

Exemple 3 : Propriétés mécaniques

- La résistance au chocs Izod a été mesurée selon la norme ASTM D-256 avec les formulations C1, C2 et C1 de l'exemple 1. On obtient 10,3 KJ/m² pour la formulation C1, 16,8 KJ/m² pour la formulation C2 et 18,6 KJ/m² pour la formulation 1 ; les autres propriétés d'élongation à la rupture, d'HDT et de résistance à la flexion étant par ailleurs équivalentes entre les différentes formulations.
- 15

REVENDICATIONS

1. Composition susceptible d'être obtenue par mélange d'au moins :
 - (a) un polyamide 66, la quantité de groupements terminaux amines étant
5 supérieure à la quantité de groupements terminaux acides ;
 - (b) un polyamide 610 ; et
 - (c) des charges de renfort ou de remplissage.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polyamide 66
10 présente une quantité de groupements terminaux amines supérieure ou égale à 50 meq/kg.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que la différence
entre les quantités de groupements terminaux amines et de groupements
15 terminaux acides du polyamide 66 est supérieure ou égale à 5 meq/kg.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,
caractérisée en ce que la composition comprend de 20 à 70 % en poids de
polyamide 610, par rapport au poids total de la composition.
20

5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,
caractérisée en ce que la composition comprend de 15 à 60 % en poids de
polyamide 66, par rapport au poids total de la composition.

- 25 6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,
caractérisée en ce que la composition comprend des charges fibreuses et/ou des
charges non fibreuses.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,
30 caractérisée en ce que la composition comprend entre 1 % et 60 % en poids de
charges de renfort ou de remplissage, par rapport au poids total de la
composition.

8. Procédé de fabrication d'une composition dans lequel on mélange au moins :

(a) un polyamide 66, la quantité de groupements terminaux amines étant supérieure à la quantité de groupements terminaux acides ;

(b) un polyamide 610 ; et

5 (c) des charges de renfort ou de remplissage.

9. Procédé de fabrication d'article plastique mettant en œuvre au moins une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7.

10 10. Utilisation d'une composition susceptible d'être obtenue par mélange d'au moins :

(a) un polyamide 66, la quantité de groupements terminaux amines étant supérieure à la quantité de groupements terminaux acides ;

(b) un polyamide 610 ; et

15 (c) des charges de renfort ou de remplissage,
pour la fabrication d'articles présentant une résistance chimique améliorée.

11. Utilisation d'une composition susceptible d'être obtenue par mélange d'au moins :

20 (a) un polyamide 66, la quantité de groupements terminaux amines étant supérieure à la quantité de groupements terminaux acides ;

(b) un polyamide 610 ; et

(c) des charges de renfort ou de remplissage,
pour accroître la résistance chimique d'un article obtenu à partir de ladite
25 composition.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 756777
FR 1158396

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	US 5 859 176 A (NAKASHI JUN-ICHI [JP] ET AL) 12 janvier 1999 (1999-01-12) * colonne 5, ligne 2 - ligne 3 * * colonne 14, ligne 20 - ligne 30 * * colonne 13, ligne 46 - ligne 56; revendication 1 * -----	1-11	C08L77/06 C08J3/20 C08K7/14
A	US 6 759 474 B1 (KEENER BRIAN D [US] ET AL) 6 juillet 2004 (2004-07-06) * colonne 4, ligne 17 - ligne 26; revendication 1 * -----	1-11	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C08L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
18 mai 2012		Glanddier, Anne	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
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 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	

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1158396 FA 756777

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 **18-05-2012**

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
US 5859176	A	12-01-1999	DE	4481348 T1	18-09-1997
			GB	2305922 A	23-04-1997
			NL	9420047 A	01-10-1997
			SG	54965 A1	21-12-1998
			US	5859176 A	12-01-1999
			WO	9616123 A1	30-05-1996

US 6759474	B1	06-07-2004	CA	2516298 A1	16-09-2004
			CN	1756802 A	05-04-2006
			EP	1599544 A1	30-11-2005
			US	6759474 B1	06-07-2004
			WO	2004078848 A1	16-09-2004
