

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 26.08.10.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 02.03.12 Bulletin 12/09.

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) : BASIRE CHARLOTTE.

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

⑦④ Mandataire(s) : RHODIA OPERATIONS.

⑤④ **RECYCLAGE DE COUSSINS GONFLABLES DE SECURITE A BASE DE POLYAMIDE.**

⑤⑦ La présente invention concerne un procédé de fabri-
cation d'une composition polyamide, notamment pour le
moulage, obtenue par mélange d'un matériau polyamide et
d'une poudre de résidus de coussins gonflables de sécurité
et éventuellement de charges de renfort. L'invention concer-
ne notamment un procédé de recyclage de coussins gonfla-
bles de sécurité en fin de vie.



Recyclage de coussins gonflables de sécurité à base de polyamide

- 5 La présente invention concerne un procédé de fabrication d'une composition polyamide, notamment pour le moulage, obtenue par mélange d'un matériau polyamide et d'une poudre de résidus de coussins gonflables de sécurité et éventuellement de charges de renfort. L'invention concerne notamment un procédé de recyclage de coussins gonflables de sécurité en fin de vie.

10

ART ANTERIEUR

- Les coussins gonflables de sécurité, appelés couramment airbag ou air-bag, sont des sacs de protection gonflables utilisés pour la protection des occupants d'un véhicule dans lesquels un gaz est très rapidement injecté par une réaction chimique explosive, pour les gonfler et ainsi amortir les chocs. Connectés à des capteurs de détection des chocs et disposés devant le capot et à la base du pare-brise, ils se gonflent et limitent les risques de blessures graves lors d'un d'impact avec un piéton ou véhicule. Ces articles comprennent généralement un sac à base de polyamide, généralement sous forme de tissés de fibres, sur plusieurs couches, et un revêtement de silicone sur une des faces. Les air-bags sont très majoritairement fabriqués par dépôt d'une composition silicone réticulable pour former une couche mince d'élastomère silicone.

- Il se pose le problème du recyclage des composants de ces articles et notamment de la récupération du matériau plastique. En effet, il est très difficile de dissocier mécaniquement le matériau silicone de la matière plastique. Il existe pour ce faire des voies chimiques mais qui présentent des inconvénients dans leur mise en œuvre et qui altèrent souvent les propriétés de la matière thermoplastique.

- 30 Il existe ainsi un besoin de mettre au point un procédé simple à mettre en œuvre permettant un recyclage optimal de ces articles, sans notamment altérer négativement ou dégrader la matrice plastique ; et éventuellement en évitant une étape de traitement supplémentaire.

Il est connu de la demande de brevet japonais JP2003-191239, de couper des air-bags à base de polyamide en morceaux et de les extruder pour former des granulés prêts à être utilisés pour la fabrication d'articles moulés. Toutefois, ces articles obtenus à partir de matière polyamide usagé ne présentent pas de propriétés mécaniques satisfaisantes.

Il existe ainsi un besoin de valoriser des air-bags à base de polyamide qui soient des déchets industriels ou des air-bags en fin de vie pour la fabrication de formulations polyamides présentant des propriétés proches ou équivalentes aux formulations polyamides habituels.

INVENTION

La présente invention a ainsi pour objet un procédé de fabrication d'une composition polyamide, permettant de réaliser le recyclage de résidus de coussins gonflables de sécurité qui ne sont pratiquement pas recyclés actuellement et sont mis en décharge, ce qui outre les couts qu'entraînent une telle élimination, pose des problèmes en ce qui concerne la protection de l'environnement.

Ce procédé consiste à mélanger, à froid ou à l'état fondu, un matériau polyamide avec une quantité variable d'une poudre de résidus de coussins gonflables de sécurité, et éventuellement des additifs et des charges de renfort ou de remplissage, pour la réalisation de compositions à base de polyamide.

Les compositions selon l'invention peuvent être des compositions utilisables pour la réalisation d'articles ou des articles eux-mêmes, par exemple. L'invention concerne également une composition polyamide susceptible d'être obtenu par le procédé tel que décrit précédemment.

Ce procédé simple et économique permet d'obtenir des compositions polyamides présentant de bonnes propriétés mécaniques pour diverses applications dans de nombreux secteurs techniques, notamment en fonction de la proportion de

résidus de coussins gonflables de sécurité. Il apparaît de plus de manière tout à fait surprenante que l'ajout de poudre de résidus de coussins gonflables de sécurité permet d'augmenter les propriétés mécaniques, notamment le module élastique, la contrainte à la rupture et les résistance aux chocs des compositions polyamides auxquels ils sont ajoutés. La présente invention concerne ainsi aussi
5 l'utilisation de poudre de résidus de coussins gonflables de sécurité pour augmenter les propriétés mécaniques d'une composition polyamide.

EXPOSE DETAILLE DE L'INVENTION

10 On entend au sens de l'invention « par résidus de coussins gonflables de sécurité » des déchets de production tels que des coupes ou chutes, notamment générés aux étapes d'enduction ou de découpe, ou des produits hors spécifications qui ne sont pas commercialisables, ou encore des articles ou morceaux d'articles en fin de vie.

15

Ces résidus comprennent généralement un sac, ou un morceau de sac, à base de polyamide, de polyester, de polypropylène, de polytétraméthylène adipamide, ou de polyuréthane. Ces articles sont généralement sous forme de tissés de fibres, sur une ou plusieurs couches, et comprennent généralement un
20 revêtement à base de silicone, de polychloroprène, de polyuréthane, de polyacrylate, de polyamide, de polyester, de polymères élastomériques tels que des caoutchoucs, polyoléfines, élastomères fluorés, EPDM ou des caoutchoucs à base de polychloroprène.

25 On préfère notamment utiliser des résidus de coussins gonflables de sécurité à base de polyamide. On préfère particulièrement utiliser des résidus à base de polyamide comprenant un revêtement à base de silicone.

Il est possible selon l'invention d'utiliser des air-bags en tant que tel, ou bien
30 après un procédé de traitement visant à l'élimination des revêtements. Divers traitements physiques ou chimiques sont connus pour dissocier la matière polyamide du matériau constituant le revêtement. On peut notamment citer la demande de brevet WO2007/135140 à cet effet.

Les résidus de coussins gonflables de sécurité, tels que les coussins ou restes de coussins ou coupes ou chutes de coussins, sont généralement coupés ou broyés puis mis sous forme de poudre.

5

Ladite poudre est préférentiellement une poudre micrométrique et présente avantageusement une distribution granulométrique comprise entre 50 et 400 μm , plus préférentiellement entre 100 et 350 μm .

- 10 La distribution granulométrique des objets peut être obtenue par mesure de diffraction laser, notamment sur un granulomètre de chez Malvern, par exemple en utilisant le module en voie humide. La maille d50 est la dimension telle que 50% des particules sont plus petites que cette dimension et 50% des particules sont plus grandes que cette dimension. L'analyse granulométrique par diffraction
- 15 laser peut être réalisée selon les indications de la norme AFNOR ISO 13320-1.

- A titre d'exemple on peut mesurer la distribution granulométrique en suivant le protocole suivant : on utilise un granulomètre à diffraction de la lumière Malvern Mastersizer 2000 équipé du module hydro S, après mise en suspension de
- 20 l'échantillon dans de l'éthanol. Les conditions de mesure sont les suivantes : agitation dans la cuve du granulomètre : 1400 tr/min ; modèle optique : Fraunhofer ; gamme de mesure : 100 nm à 3000 μm .

- La poudre peut notamment être obtenue selon des procédés usuels et connus
- 25 notamment dans le domaine de l'industrie papetière, comme par exemple la micronisation, le frottement mécanique, ou l'utilisation d'un défibreux.

- On peut par exemple procéder à une micronisation de résidus de coussins gonflables de sécurité, généralement préalablement broyés, par micronisation
- 30 dans un microniseur à couteaux ou disques équipé d'une grille. Cette grille peut présenter une maille comprise entre 50 et 500 μm . Selon un tel procédé, on observe généralement deux types de particules après micronisation : des particules sphériques et des particules fibreuses.

La poudre selon l'invention peut comprendre des particules sphériques ou sensiblement sphériques et/ou des particules fibreuses. La poudre selon l'invention peut comprendre des particules sphériques ayant un diamètre compris
5 entre 15 et 200 μm et des particules fibreuses ayant une longueur comprise entre 200 et 1100 μm .

La poudre peut être séchée dans le but d'éliminer l'eau afin de ne pas conduire une hydrolyse du polyamide lors des procédés de mise en fusion ultérieurs.

10

Le matériau polyamide peut se présenter notamment sous forme de poudre ou de granulés. Le matériau polyamide peut notamment être ajouté aux poudres de résidus de coussins sous forme de granulés de polyamide vierge, ou sous forme de granulés comprenant des charges de renfort ou de remplissage ou autres
15 divers additifs classiquement utilisés dans le domaine.

Comme type de polyamide, on peut citer, par exemple, les polyamides semi-cristallins ou amorphes, tels que les polyamides aliphatiques ou semi-aromatiques. On peut notamment citer les (co)polyamides 6 ; 6.6 ; 4.6 ; 6.10 ;
20 6.12 ; 11, 12, et/ou mélanges, tels que les polyamides 6/6.6.

Pour améliorer les propriétés mécaniques de la composition polyamide selon l'invention, il peut être avantageux de lui adjoindre au moins une charge de renfort et/ou de remplissage préférentiellement choisie dans le groupe comprenant les
25 charges fibreuses telles que les fibres de verre, les fibres de carbone et les fibres aramides, les charges minérales non fibreuses telles que les argiles, le kaolin, le mica, la wollastonite, et la silice. Le taux d'incorporation en charge de renfort et/ou de remplissage est conforme aux standards dans le domaine des matériaux composites. Il peut s'agir par exemple d'un taux de charge de 1 à 80 %, de
30 préférence de 10 à 70 %, notamment entre 20 et 50 %, par rapport au poids total de la composition.

La composition selon l'invention peut en outre comprendre des additifs usuellement utilisés pour la fabrication de compositions polyamides destinées à être moulées. Ainsi, on peut citer les lubrifiants, les agents ignifugeants, les plastifiants, les agents nucléants, les catalyseurs, les agents d'amélioration de la
5 résilience comme des élastomères éventuellement greffés, les stabilisants lumière et/ou thermique, les antioxydants, les antistatiques les, colorants, les pigments, les matifiants, les additifs d'aide au moulage ou autres additifs conventionnels.

10 On peut également ajouter des agents compatibilisants entre le matériau polyamide et les résidus, tel que par exemple un agent de couplage aminosilane ou un polymère greffé anhydride maléique.

Pour la réalisation d'une composition polyamide, ces charges et additifs peuvent
15 être ajoutés au polyamide par des moyens usuels adaptés à chaque charge ou additif, tels que par exemple lors de la polymérisation ou en mélange en fondu. Les charges sont préférentiellement ajoutées au polyamide par voie fondue, notamment lors d'une étape d'extrusion du polyamide, ou par voie solide dans un mélangeur mécanique, en même temps que la poudre de résidus de coussins ; le
20 mélange solide pouvant ensuite être mis en fusion, par exemple par un procédé d'extrusion.

La poudre de résidus de coussins peut être mélangée à un matériau polyamide de diverses manières. On peut par exemple effectuer un mélange à froid,
25 notamment dans un mélangeur mécanique, puis procéder à la mise en fusion du mélange, notamment du polyamide, par exemple pour fabriquer des granulés, notamment en utilisant une extrudeuse. Il est également possible de placer ledit mélange à froid dans une presse à injecter pour la réalisation d'articles.

30 Il est également possible de mélanger à chaud, notamment dans une extrudeuse ou une presse à injecter la poudre de résidus de coussins et le matériau polyamide ; pour la réalisation de granulés ou d'articles. A cet effet, on peut par exemple ajouter au même moment, ou de manière différée la poudre de résidus

de coussins et le polyamide. On peut par exemple ajouter la poudre en veine fondue dans l'extrudeuse.

On peut par exemple procéder au mélange dans une extrudeuse du matériau polyamide à l'état fondu avec la poudre des résidus de coussins gonflables de sécurité, et éventuellement des additifs et des charges de renfort ou de remplissage, pour la réalisation de compositions à base de polyamide, notamment des granulés.

Il est possible d'éliminer l'eau par dégazage notamment lors de la mise en fusion mélange du matériau polyamide et de la poudre de résidus, notamment dans l'extrudeuse.

On ajoute généralement de 0,5 à 70 % en poids, préférentiellement de 15 à 50 % en poids de poudre de résidus de coussins par rapport au poids total de la composition.

Les compositions selon l'invention peuvent être utilisées comme matière première, par exemple comme matrice, notamment dans le domaine des plastiques techniques, par exemple pour la réalisation d'articles obtenus par moulage, par moulage par injection, par injection/soufflage, par extrusion ou par extrusion/soufflage, ou par filage, ou pour l'obtention de film. Les compositions peuvent être par exemple utilisées pour la fabrication par extrusion de monofilaments, filaments, fils et fibres. Les articles peuvent également être produits semi-finis dans une grande variété de dimensions qui peuvent être usinés. Des assemblages peuvent être réalisés par soudure ou collage par exemple. Les articles réalisés par extrusion peuvent être notamment des tubes, barres, profilés, plaques, feuilles et/ou corps creux.

Les pièces moulées sont réalisées par fusion des granulés produits ci-dessus et alimentation de la composition à l'état fondu dans des dispositifs de moulage par injection. Les articles réalisés par moulage par injection peuvent être des pièces du domaine de l'automobile, du bâtiment ou de l'électricité.

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 dans les exemples sont les suivants :

- PA66 : polyamide 66 vendu sous la dénomination Stabamid™ 27AE1 par la société Rhodia
- Résidus d'air bag de taille environ 1 cm². Les air-bags utilisés sont des déchets en fin de vie, broyés en morceaux, à base de polyamide 66 et enduits sur une face de silicone réticulé. La teneur en polymère silicone est de 10 % en poids
- Poudre de résidus d'air bag ayant été micronisé puis tamisé sur une grille de 100 µm présentant une distribution granulométrique d50 de 100 µm. La teneur en polymère silicone est de 10 % en poids
- Fibres de verre standards de type E
- Additifs : stabilisants thermiques et anti-oxydants

Exemple 1 : Réalisation de formulations chargées à base PA66, contenant entre 0 et 30% en poids d'air-bags en fin de vie

Les expérimentations ont été réalisées sur une extrudeuse bi-vis de laboratoire Leistritz (Diamètre vis D de 34 mm, Ecartement d'axe de 30 mm et longueur de 35 mm).

La température du fourreau a été maintenue constante à 285°C sur toute la longueur de la vis. Le profil de vis a été conçu de telle façon que l'introduction des résidus ou de la poudre de résidus d'air-bags soit réalisée en veine fondue et qu'un dégazage soit effectuée en queue d'extrudeuse. Pour chacun des essais la

5 vitesse de rotation de la vis est de 290 rpm et le débit de l'extrudeuse est de 10kg/h.

Après extrusion, les granulés ont été injectés sur une presse Arburg (force de fermeture 35 t, Diamètre vis 30 mm, Longueur de vis 15 mm, Pression fondu

10 maximum 1290 bar).

Chaque pièce a été réalisée avec une température du fondu de 285°C et une température du moule de 80°C. Toutes les formulations comprennent 30 % en poids de fibres de verre.

15

Les caractéristiques en traction ont été évaluées sur les pièces DAM selon la norme ISO 527/1A (Zwick 1464 dans les conditions suivantes : extensomètre L0 = 25mm, vitesse pendant le module : 1mm/mn, détermination du module entre 0,05 et 0,25% de déformation, vitesse d'essai : 5mm/mn).

20

Les caractéristiques des diverses formulations sont reportées au Tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1

Formulations	Résidus air-bag (%/p)	Résilience (kJ/m²)	Module E (Mpa)	Contrainte à la rupture (Mpa)	Déformation à la rupture (%)
C1	0	82	10300	184	3
C2	26 % résidus	62	9360	149	3,1
1	17 % poudre	78	10000	173	3,5
2	30 % poudre	73	9600	156	4

On observe ainsi un maintien des propriétés mécaniques avec les formulations selon l'invention comprenant de la poudre d'air-bags enduits par rapport à l'ajout

5 de résidus d'air bag simplement broyés.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'une composition polyamide comprenant au moins une étape de mélange à froid ou à l'état fondu d'un matériau polyamide avec de la
5 poudre de résidus de coussins gonflables de sécurité, et éventuellement des additifs et des charges de renfort ou de remplissage.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite poudre est issue de résidus comprenant un sac ou un morceau de sac à base de polyamide, de
10 polyester, de polypropylène, de polytetramethylene adipamide, ou de polyuréthane.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que ces résidus comprennent un revêtement à base de silicone, de polychloroprène, de
15 polyuréthane, de polyacrylate, de polyamide, de polyester, ou de polymères élastomériques.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la poudre présente une distribution granulométrique comprise entre 50 et 400
20 μm .
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la poudre présente des particules sphériques ou sensiblement sphériques et/ou des particules fibreuses.
25
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le mélange est effectué à froid et est suivi d'une mise en fusion du mélange.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce
30 que le mélange est effectué à chaud.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'on mélange de 0,5 à 70 % en poids de résidus par rapport au poids total de la composition.

5 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le matériau polyamide est ajouté aux résidus sous forme de granulés de polyamide vierge ou sous forme de granulés comprenant des charges de renfort ou de remplissage et autres additifs.

10 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que les charges de renfort ou de remplissage sont choisis dans le groupe comprenant les charges fibreuses telles que les fibres de verre, les fibres de carbone et les fibres aramides, et les charges minérales non fibreuses telles que les argiles, le kaolin, le mica, la wollastonite, et la silice.

15

11. Composition polyamide susceptible d'être obtenu par le procédé tel que décrit selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.

12. Article moulé obtenu par mise en forme d'une composition selon la
20 revendication 11 par moulage par injection.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 740525
FR 1056777

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	JP 2003 119330 A (TOYO BOSEKI) 23 avril 2003 (2003-04-23)	11,12	C08J3/20
Y	* abrégé; paragraphes 25-37 *	1-10	C08L77/00
	-----		B29B17/04
X,D	JP 2003 191239 A (TOYO BOSEKI) 8 juillet 2003 (2003-07-08)	11,12	B29C45/00
Y	* abrégé; paragraphes 16-20 *	1-10	

X	EP 2 042 649 A1 (TOYODA GOSEI KK [JP]) 1 avril 2009 (2009-04-01)	11,12	
Y	* revendications 1 and 8-10; paragraphes 27-28 and 69-72 *	1-10	

Y	FR 2 901 278 A1 (RHODIA RECHERCHES & TECH [FR]) 23 novembre 2007 (2007-11-23) * revendication 1; page 1, lignes 5-30; page 7, première ligne *	1-12	

Y	US 5 569 424 A (AMOUR WILLIAM E [US]) 29 octobre 1996 (1996-10-29) * revendication 1; colonne 2, ligne 66 à colonne 3, ligne 15; colonne 4, ligne 25 à colonne 5, ligne 5 *	1-12	

Y	MARSH G: "Facing up to the recycling challenge", REINFORCED PLASTICS, ELSEVIER ADVANCED TECHNOLOGY, NEW YORK, NY, US, vol. 45, no. 6, 1 juin 2001 (2001-06-01), pages 22-26, XP004250590, ISSN: 0034-3617, DOI: DOI:10.1016/S0034-3617(01)80204-6 * page 22, figure 1; pages 24-26 "A real challenge" *	1-12	

	-/--		
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
25 mars 2011		Okunowski, Françoise	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		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	
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			



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 740525
FR 1056777

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	PERRIN D ET AL: "Syltec: un procédé innovant pour le recyclage des matériaux composites à matrice thermodurcissable", MATERIAUX ET TECHNIQUES, DUNOD, PARIS, FR, [Online] vol. 95, 1 janvier 2007 (2007-01-01), pages 121-131, XP009146314, ISSN: 0032-6895 Extrait de l'Internet: URL: http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=20300547 [extrait le 2011-03-24]	11,12	
Y	* le document en entier * -----	1-10	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
25 mars 2011		Okunowski, Françoise	
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 1056777 FA 740525**

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 **25-03-2011**
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
JP 2003119330 A	23-04-2003	JP 3915463 B2	16-05-2007
JP 2003191239 A	08-07-2003	JP 4292452 B2	08-07-2009
EP 2042649 A1	01-04-2009	US 2009087601 A1	02-04-2009
FR 2901278 A1	23-11-2007	AT 458778 T	15-03-2010
		CN 101460556 A	17-06-2009
		EP 2027197 A1	25-02-2009
		WO 2007135140 A1	29-11-2007
		JP 2009537686 T	29-10-2009
		KR 20090018908 A	24-02-2009
		RU 2008150473 A	27-06-2010
		US 2010012623 A1	21-01-2010
US 5569424 A	29-10-1996	AUCUN	