



(11) **EP 3 812 356 A1**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
28.04.2021 Bulletin 2021/17

(51) Int Cl.:
C06B 23/00 (2006.01) C06B 45/10 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **20203635.6**

(22) Date de dépôt: **23.10.2020**

(84) Etats contractants désignés:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
Etats d'extension désignés:
BA ME
Etats de validation désignés:
KH MA MD TN

(71) Demandeur: **ArianeGroup SAS**
75015 Paris (FR)

(72) Inventeurs:
• **DESGARDIN, Nancy**
91710 VERT LE PETIT (FR)
• **HOLSTEIN, Audrey**
91710 VERT LE PETIT (FR)

(30) Priorité: **24.10.2019 FR 1911910**

(74) Mandataire: **Cabinet Beau de Loménie**
158, rue de l'Université
75340 Paris Cedex 07 (FR)

(54) **PROPERGOL SOLIDE COMPOSITE**

(57) L'invention concerne un propergol solide composite renfermant, dans un liant inerte réticulé de type polyuréthane, une charge oxydante de perchlorate d'ammonium et éventuellement une charge réductrice d'aluminium, le liant inerte étant réticulé avec un sel organique de bismuth.

EP 3 812 356 A1

Description

Domaine de l'invention

[0001] La présente invention concerne le domaine de la propulsion des moteurs de fusée, et plus particulièrement des propergols solides composites à base de liant inerte de type polyuréthane.

Etat de la technique

[0002] Aujourd'hui, dans le domaine spatial, les propergols utilisés dans la propulsion de lanceurs spatiaux sont des propergols composites à liant inerte réticulé du type polyuréthane et contiennent de manière conventionnelle des charges de perchlorate d'ammonium (charge oxydante) et d'aluminium (charge réductrice).

[0003] Le liant inerte réticulé de type polyuréthane est conventionnellement obtenu par réticulation d'un polymère polyol liquide avec au moins un agent de réticulation, en présence d'au moins un catalyseur de réticulation. L'agent de réticulation est généralement choisi parmi les polyisocyanates, et le catalyseur de réticulation est généralement choisi parmi l'acétylacétate de fer ou de cuivre, ou avantageusement le dibutyldilaurate d'étain (DBTL) qui est le catalyseur de référence pour le type d'application envisagée. La réticulation est typiquement réalisée par chauffage de la pâte de propergol à une température d'environ 50°C durant 10 jours. Ces conditions de réticulation engendrent toutefois un coût non négligeable, correspondant à l'étape de cuisson et aux investissements matériels associés, ainsi que des contraintes résiduelles au retrait thermique importantes.

[0004] Il est donc souhaitable de pouvoir réduire la durée et/ou la température de réticulation afin d'une part de limiter au maximum le temps d'occupation des puits de réaction et d'autre part de diminuer le retrait thermique et donc les spécifications sur la conception du chargement de propergol.

[0005] C'est dans ce contexte que la présente invention a été réalisée, et il est du mérite des inventrices d'avoir mis au point un système catalytique de réticulation du polymère polyol liquide qui peut être mis en œuvre à basse température sans affecter les propriétés du propergol solide résultant.

Résumé de l'invention

[0006] Selon un premier aspect, l'invention concerne un propergol solide composite renfermant, dans un liant inerte réticulé de type polyuréthane, une charge oxydante de perchlorate d'ammonium et éventuellement une charge réductrice d'aluminium, le liant inerte réticulé étant obtenu par réticulation d'un polymère polyol liquide en présence d'au moins un agent de réticulation de type polyisocyanate, en une quantité telle que le rapport de pontage NCO/OH soit compris entre 0,75 et 1, et d'au moins un catalyseur de réticulation choisi parmi les sels

organiques de bismuth.

[0007] Selon un autre aspect, l'invention concerne l'utilisation d'un sel organique de bismuth dans la préparation d'un propergol solide composite.

[0008] Selon un autre aspect, l'invention concerne un moteur de lanceur de fusée (ou de fusée) comprenant un chargement de propergol tel que défini ci-dessus.

Brève description des figures

[0009]

La figure 1 représente la contrainte d'un liant inerte réticulé utilisé dans le cadre de l'invention.

La figure 2 représente l'allongement à la rupture d'un liant inerte réticulé utilisé dans le cadre de l'invention. La figure 3 représente la consommation des fonctions NCO d'un liant inerte réticulé utilisé dans le cadre de l'invention et d'un liant inerte de référence. La figure 4 représente l'évolution dans le temps de la dureté d'un propergol composite conforme à l'invention.

Légende des figures

[0010]

DBTL = dibutyldilaurate d'étain

OZn = octoate de zinc

OBi = octoate de bismuth

IPDI = isophorone diisocyanate

Description de l'invention

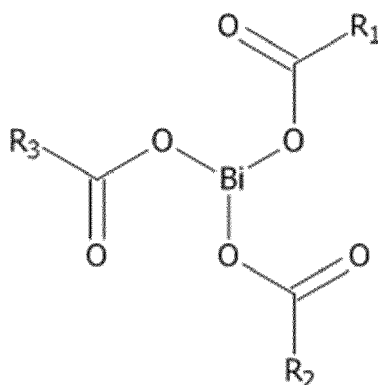
[0011] Selon un premier aspect, l'invention concerne un propergol solide composite renfermant, dans un liant inerte réticulé de type polyuréthane, une charge oxydante de perchlorate d'ammonium et éventuellement une charge réductrice d'aluminium, le liant inerte réticulé étant obtenu par réticulation d'un polymère polyol liquide en présence d'au moins un agent de réticulation choisi parmi les polyisocyanates, en une quantité telle que le rapport de pontage NCO/OH soit compris entre 0,75 et 1, et d'au moins un catalyseur de réticulation choisi parmi les sels organiques de bismuth. La masse de charge oxydante représente environ 60% à environ 86% de la masse totale du propergol solide composite. La masse de charge réductrice représente jusqu'à environ 20% de la masse totale du propergol solide composite.

[0012] Dans un mode de réalisation, le polymère polyol liquide est un polybutadiène hydroxylaté chélique (PB-HT), comme par exemple ceux commercialisés sous la gamme Poly bd® par la société Cray Valley.

[0013] Dans un mode de réalisation, l'agent de réticulation est un polyisocyanate alicyclique, tel qu'avantageusement le dicyclohexylméthylène diisocyanate (MD-CI) ou l'isophorone diisocyanate (IPDI). Le(s) polyisocyanate(s) est (sont) utilisé(s) en une quantité telle que

le rapport de pontage NCO/OH soit avantageusement compris entre 0,75 et 1,0, de préférence ce rapport est égal à environ 0,85.

[0014] Dans un mode de réalisation, le catalyseur de réticulation est un carboxylate de bismuth. On comprendra aisément que dans la mesure où la valence du bismuth est +3, le sel organique de bismuth comportera trois motifs « carboxylate » liés à l'atome de bismuth, comme représenté par la formule :



dans laquelle R₁, R₂ et R₃ représentent chacun indépendamment un alkyle en C₅-C₁₁ linéaire ou ramifié, de préférence R₁, R₂ et R₃ sont identiques.

[0015] De manière préférée, le sel organique de bismuth est l'octoate de bismuth ou le néodécanoate de bismuth.

[0016] Le propergol solide composite peut également comprendre au moins un plastifiant et/ou au moins un additif.

[0017] Dans un mode de réalisation, le plastifiant est choisi parmi l'azélate de dioctyle (DOZ), le sébaçate de diisooctyle (DOS), l'adipate de dioctyle (DOA), le pèlargonate d'isodécyle, le polyisobutylène, le phtalate de dioctyle (DOP).

[0018] Dans un mode de réalisation l'additif est choisi parmi les agents d'adhésion, comme par exemple l'oxyde de bis(2-méthylaziridiny)-méthylaminophosphine (méthyl BAPO) ou le triéthylène pentamine acrylonitrile (TEPAN), les agents antioxydants issus de ceux de l'industrie du caoutchouc, comme par exemple le ditertio-butylparacrésol (DBPC) ou le 2,2'-méthylène-bis(4-méthyl-6-tertio-butylphénol) (MBP5), les catalyseurs de combustion comme par exemple l'oxyde de fer.

[0019] Dans un mode de réalisation, le propergol solide composite renferme environ 15% à environ 20% en masse de charge réductrice d'aluminium. Dans une variante avantageuse, le propergol solide composite renferme :

- environ 60% à environ 75% en masse de charge oxydante de perchlorate d'ammonium,
- environ 15% à environ 20% en masse de charge réductrice d'aluminium,

- environ 5% à environ 15% en masse de liant inerte réticulé ;
- éventuellement, le complément à 100% en masse d'au moins un plastifiant et/ou d'au moins un additif, avantageusement la quantité de plastifiant(s) et/ou d'additif(s) ne dépasse pas 10% en masse.

[0020] Dans un mode de réalisation, le propergol solide composite renferme moins de 4% en masse de charge réductrice d'aluminium. Dans une variante avantageuse, le propergol solide composite renferme :

- environ 60% à environ 86% en masse de charge oxydante de perchlorate d'ammonium,
- moins de 4% en masse de charge réductrice d'aluminium (c'est-à-dire de 0% à < 4%),
- environ 5% à environ 15% en masse de liant inerte réticulé ;
- éventuellement, le complément à 100% en masse d'au moins un plastifiant et/ou d'au moins un additif, avantageusement la quantité de plastifiant(s) et/ou d'additif(s) ne dépasse pas 10% en masse.

[0021] Dans un mode de réalisation, la charge réductrice d'aluminium, présente un diamètre médian (D₅₀) inférieur ou égal à 30 μm. De manière avantageuse la charge d'aluminium consiste en une unique charge dont la distribution monomodale présente une valeur de diamètre médian (D₅₀) inférieur à 15 μm (D₅₀ < 15 μm) ou qu'elle se répartisse selon les deux distributions monomodales.

[0022] Dans un mode de réalisation, la charge oxydante de perchlorate d'ammonium, se répartit selon les trois distributions monomodales précisées ci-après :

- * une première charge dont la distribution granulométrique monomodale présente une valeur de D₁₀ comprise entre 100 μm et 110 μm, une valeur de D₅₀ comprise entre 170 μm et 220 μm et une valeur de D₉₀ comprise entre 315 μm et 340 μm,
- * une seconde charge dont la distribution granulométrique monomodale présente une valeur de D₁₀ comprise entre 15 μm et 20 μm, une valeur de D₅₀ comprise entre 60 μm et 120 μm et une valeur de D₉₀ comprise entre 185 μm et 220 μm ; et
- * une troisième charge dont la distribution granulométrique monomodale présente une valeur de D₁₀ comprise entre 1,7 μm et 3,6 μm, une valeur de D₅₀ comprise entre 6 μm et 12 μm et une valeur de D₉₀ comprise entre 20 μm et 32 μm.

[0023] Comme cela est indiqué dans la demande WO 2011/001107, les résultats des mesures granulométriques d'une classe granulométrique sont conventionnellement exprimés sous la forme de courbes donnant, d'une part, l'histogramme des pourcentages volumiques de particules (appelé aussi pourcentages de volume passant) en fonction du diamètre (sphérique équivalent) des

particules et, d'autre part, le cumul des pourcentages volumiques de particules en fonction du diamètre (sphérique équivalent) des particules, cumul effectué selon les diamètres croissants. Ainsi :

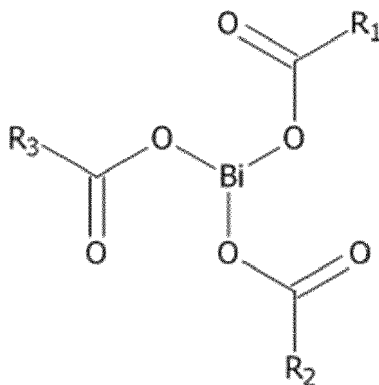
- D_{10} représente le diamètre pour lequel le pourcentage volumique cumulé est égal à 10% ;
- D_{50} représente le diamètre pour lequel le pourcentage volumique cumulé est égal à 50% ;
- D_{90} représente le diamètre pour lequel le pourcentage volumique cumulé est égal à 90%.

[0024] Ces données granulométriques sont issues de mesures réalisées au moyen d'un granulomètre laser (de type Mastersizer™ 3000 ou équivalent), selon un mode opératoire défini par la norme NF 11-666.

[0025] Le propegol solide composite de l'invention est particulièrement intéressant, notamment si l'on considère les résidus de combustion qu'il génère. En particulier, la répartition susmentionnée de la charge oxydante de perchlorate d'ammonium dans le propegol solide permet de minimiser, lors de la combustion de ce dernier dans un moteur de fusée, les instabilités de combustion de type thermo-acoustique (cf. WO 2011/001107).

[0026] Ainsi, selon un autre aspect, l'invention concerne un moteur de lanceur de fusée (ou de fusée) comprenant un chargement de propegol solide composite tel que défini ci-dessus ; un tel chargement de propegol est notamment adapté pour les lanceurs de la fusée Ariane 5.

[0027] Selon un autre aspect, l'invention concerne l'utilisation d'un sel organique de bismuth comme catalyseur de réticulation d'un propegol solide composite renfermant un liant à base de polymère polyol liquide. Le sel organique de bismuth est avantageusement un carboxylate de bismuth, notamment représenté par la formule :



dans laquelle R_1 , R_2 et R_3 représentent chacun indépendamment un alkyle en C_5 - C_{11} linéaire ou ramifié, de préférence R_1 , R_2 et R_3 sont identiques.

[0028] L'utilisation d'un sel organique de bismuth, dans la préparation d'un propegol solide composite renfermant un liant à base de polymère polyol liquide, permet de simplifier la fabrication dudit propegol, sans altérer

les propriétés mécaniques de ce dernier, en opérant à des températures de réticulation inférieures ou égales à 50°C, notamment inférieures ou égales à 40°C. Par ailleurs, le fait de pouvoir abaisser la température de réticulation entraîne un gain énergétique, en particulier lorsque l'on travaille sur des quantités importantes de pâte de propegol (de l'ordre d'une centaine de kilogrammes ou plus).

[0029] L'invention sera mieux comprise à l'aide des exemples ci-après, donnés à titre purement illustratif. Dans ces exemples, les pourcentages indiqués sont des pourcentages en masse, sauf indication contraire.

Exemple 1

[0030] On a mélangé sous vide un mélange de 74,04 % de Poly bd® R45HT, 24,43 % de plastifiant DOZ et 1,53 % d'antioxydant (DBPC + MBP5) puis on a dégazé le mélange à 70°C, toujours sous vide, pendant 1 heure.

On a ensuite ajouté du MCDI à 50°C de sorte à avoir un rapport de pontage NCO/OH égal à 0,9, puis 3 ppm de DBTL comme catalyseur de réticulation. Le mélange obtenu a été coulé dans des moules plaques d'épaisseur 4 mm pour une mise en cuisson à 30°C pendant au moins

1 mois et demi afin d'atteindre un état stabilisé. Des éprouvettes H2 ont été découpées pour tester les propriétés mécaniques (contrainte (S_m), allongement à la rupture (em)) du liant réticulé. Les mesures ont été effectuées par tractions uniaxiales à 50 mm/min, conformément à la Norme NFT70-315. Les résultats sont présentés sur les figures 1 et 2.

Exemple 2

[0031] On a répété le mode opératoire de l'exemple 1 mais en utilisant 2000 ppm d'octoate de zinc comme catalyseur de réaction en lieu et place du DBTL et en laissant la réaction de réticulation se poursuivre à 30°C. Le résultat de l'évaluation des propriétés mécaniques du liant réticulé est présenté sur les figures 1 et 2.

Exemple 3

[0032] On a répété le mode opératoire de l'exemple 1 mais en utilisant 15 ppm d'octoate de bismuth comme catalyseur de réaction en lieu et place du DBTL et en laissant la réaction de réticulation se poursuivre à 30°C. Le résultat de l'évaluation des propriétés mécaniques du liant réticulé est présenté sur les figures 1 et 2.

Exemple 4

[0033] On a répété le mode opératoire de l'exemple 1 mais en remplaçant le MDCI par IPDI et en utilisant 5 ppm de DBTL, et en laissant la réaction de réticulation se poursuivre à 30°C. Le résultat de l'évaluation des propriétés mécaniques du liant réticulé est présenté sur les figures 1 et 2.

[0034] Comme on peut le constater sur les figures 1 et 2, l'utilisation d'un catalyseur de réaction de type sel organique de bismuth (exemple 3) permet d'obtenir un liant réticulé avec une contrainte (Sm) plus élevée associée à une déformation (em) plus faible. Ces propriétés mécaniques apparaissent plus tôt (avant 20 jours) comparativement aux autres liants testés.

Exemple 5

[0035] On a mélangé sous vide un mélange de 98% de Poly bd® R45HT et 2% d'antioxydant (DBPC + MBP5) puis on a dégazé le mélange à 65°C, toujours sous vide, pendant 1h30. On a ensuite ajouté du MDCI de sorte à avoir un rapport de pontage NCO/OH égal à 0,9 puis :

- soit 3 ppm de DBTL, en laissant la réaction de réticulation se poursuivre à 50°C,
- soit 5 ppm d'octoate de bismuth, en laissant la réaction de réticulation se poursuivre à 30°C.

[0036] Un suivi par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) a été réalisé afin d'appréhender le temps caractéristique de la réaction sur ces mélanges. Pour l'exploitation des mesures, la réponse étudiée a été normalisée par une bande du spectre stable soit la bande des fonctions aliphatiques à 2100 cm⁻¹. Comme on peut le constater sur la figure 3, des résultats assez similaires sont obtenus avec les deux mélanges.

Exemple 6

[0037] On a mélangé sous vide un mélange de Poly bd® R45HT, de plastifiant DOZ, d'antioxydant (DBPC + MBP5) et d'aluminium 40 µm puis on a dégazé le mélange à 70°C, toujours sous vide, pendant 1 heure. On a ensuite ajouté du perchlorate d'ammonium, le milieu a été malaxé sous vide durant 1 heure à 70°C, a été refroidi à 50°C puis ont été ajoutés du MDCI à 50°C de sorte à avoir un rapport de pontage NCO/OH égal à 0,82, puis 5 ppm d'octoate de bismuth, comme catalyseur de réticulation. Les proportions des différents constituants du mélange (avant ajout du MDCI et du catalyseur de réticulation) sont rapportées dans le tableau 1. Le mélange a alors été coulé dans des capsules ainsi que sous forme d'éprouvettes, puis l'ensemble a été mis en cuisson à 30°C. La dureté a été mesurée sur les capsules une fois par jour après la première semaine de cuisson. Comme on peut le constater sur la figure 4, la dureté n'évolue plus après 20 jours de cuisson à 30°C. Les propriétés mécaniques (dureté (E), contrainte (Sm), allongement à la rupture (em)) des éprouvettes après cuisson sont rassemblées dans le tableau 2.

Exemple 7

[0038] On a répété le mode opératoire de l'exemple 6 mais en utilisant du DBTL comme catalyseur de réaction

en lieu et place de l'octoate de bismuth. On a testé les propriétés mécaniques des éprouvettes après 10 jours de cuisson à 50°C ; les résultats sont rassemblés dans le tableau 2.

Tableau 1

Constituant	%
Poly bd® R45HT	9,7
DOZ	3,2
DBPC + MBP5	0,2
aluminium	20,0
perchlorate d'ammonium	66,9

Tableau 2

Exemple	E (MPa)	Sm (MPa)	em (%)
6	7,2	1,0	38,7
7	8,8	1,12	37,1

Revendications

1. Propergol solide composite renfermant, dans un liant inerte réticulé de type polyuréthane, une charge oxydante de perchlorate d'ammonium et une charge réductrice d'aluminium, le liant inerte réticulé étant obtenu par réticulation d'un polymère polyol liquide en présence d'au moins un agent de réticulation choisi parmi les polyisocyanates, en une quantité telle que le rapport de pontage NCO/OH soit compris entre 0,75 et 1, et d'au moins un catalyseur de réticulation choisi parmi les sels organiques de bismuth.
2. Propergol solide composite selon la revendication 1, dans lequel le polymère polyol liquide est un polybutadiène hydroxytélchélique.
3. Propergol solide composite selon la revendication 1 ou la revendication 2, dans lequel l'agent de réticulation est un polyisocyanate alicyclique.
4. Propergol solide composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel l'agent de réticulation est utilisé en une quantité telle que le rapport de pontage NCO/OH soit compris entre 0,75 et 1,0.
5. Propergol solide composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel le catalyseur de réticulation est un carboxylate de bismuth.
6. Propergol solide composite selon la revendication 5, dans lequel le carboxylate de bismuth est l'octoate

de bismuth ou le néodécanoate de bismuth.

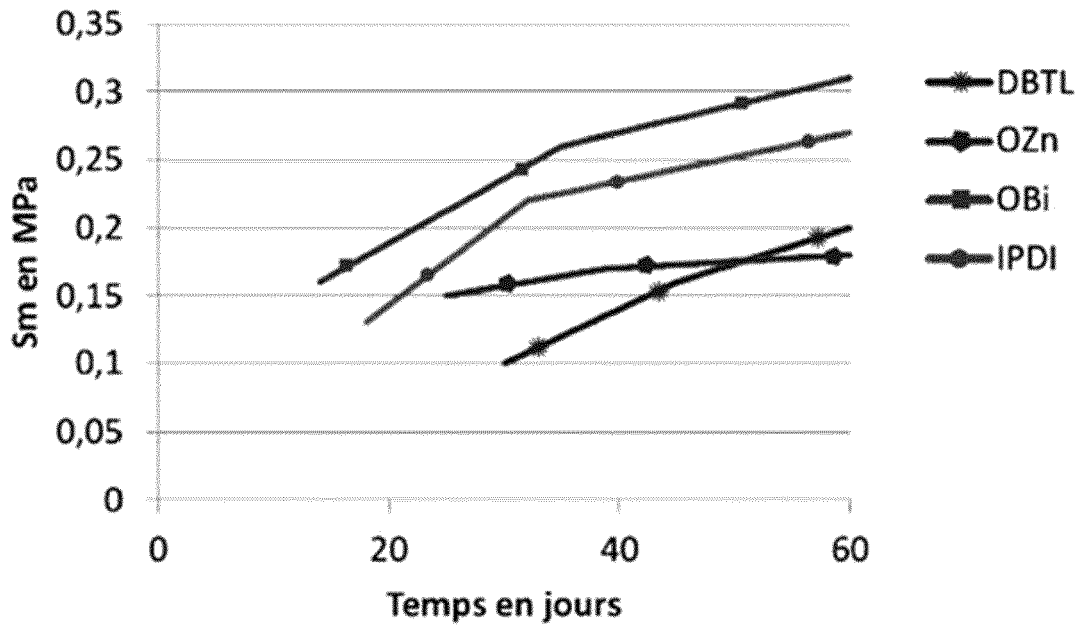
7. Propergol solide composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, qui renferme : 5
- de 60 à 75% en masse de charge oxydante de perchlorate d'ammonium,
 - de 15 à 20% en masse de charge réductrice d'aluminium, 10
 - de 5 à 15% en masse de liant inerte réticulé ;
 - éventuellement, le complément à 100% en masse d'au moins un plastifiant et/ou d'au moins un additif.
8. Propergol solide composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, qui renferme : 15
- de 60 à 86% en masse de charge oxydante de perchlorate d'ammonium,
 - moins de 4% en masse de charge réductrice d'aluminium, 20
 - de 5 à 15% en masse de liant inerte réticulé ;
 - éventuellement, le complément à 100% en masse d'au moins un plastifiant et/ou d'au moins un additif. 25
9. Moteur de lanceur de fusée ou de fusée comprenant un chargement de propergol solide composite tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 8. 30
10. Utilisation d'un sel organique de bismuth comme catalyseur de réticulation d'un propergol solide composite renfermant un liant à base de polymère polyol liquide. 35
11. Utilisation selon la revendication 10, dans laquelle le sel organique de bismuth est un carboxylate de bismuth, de préférence l'octoate de bismuth ou le néodécanoate de bismuth. 40

45

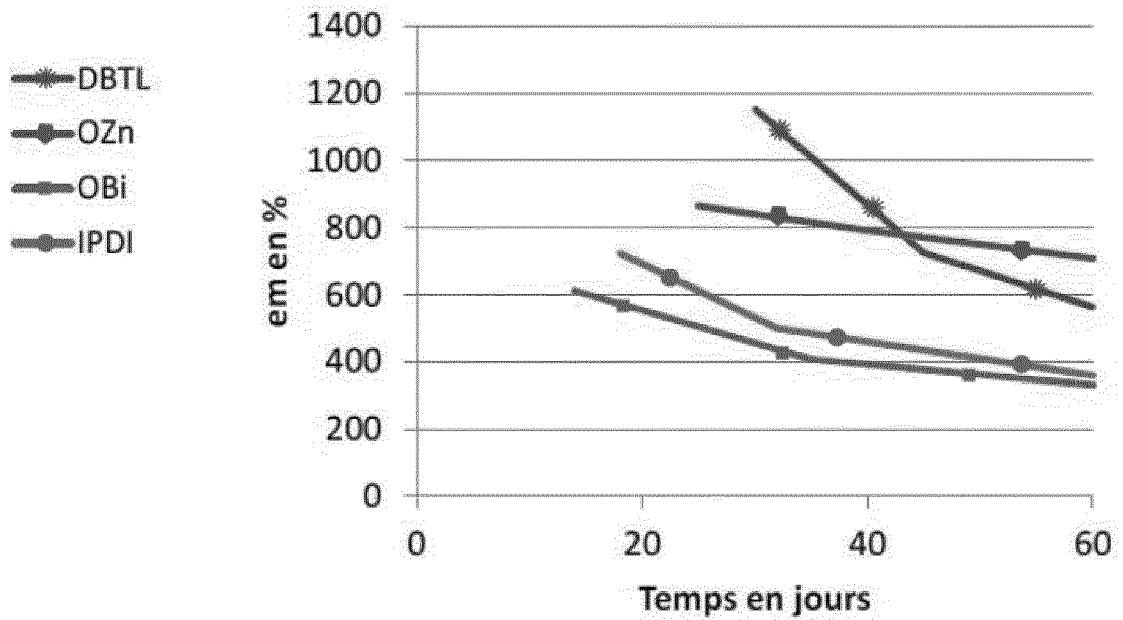
50

55

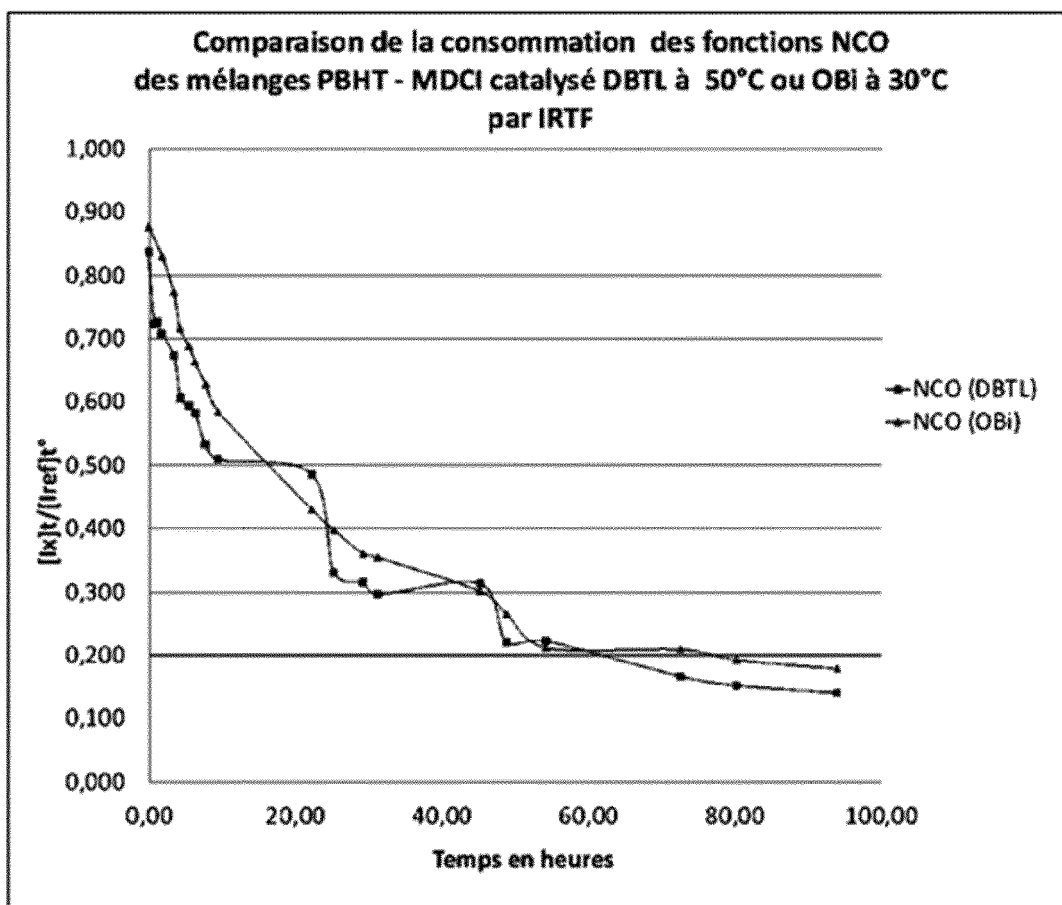
[Fig.1]



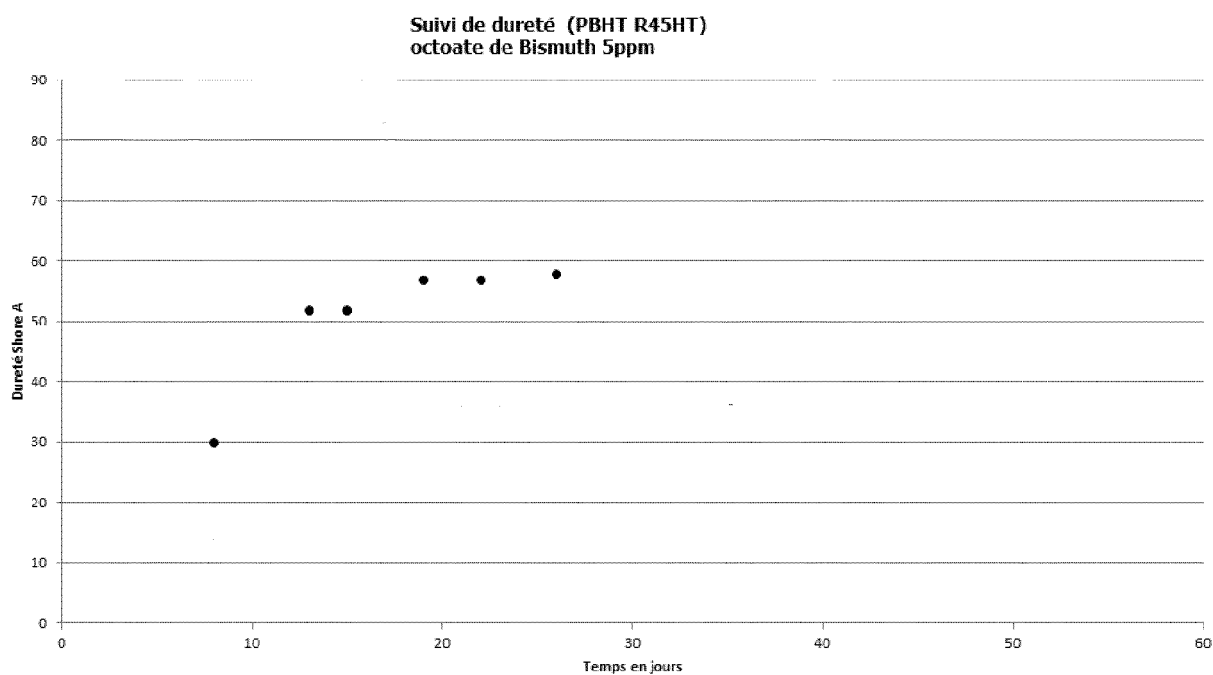
[Fig.2]



[Fig.3]



[Fig.4]





RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 20 20 3635

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
X	US 2004/200553 A1 (AMTOWER PAUL K [US]) 14 octobre 2004 (2004-10-14)	1-4,7-10	INV. C06B23/00 C06B45/10
Y	* exemple;	5,6	
A	alinéa [0001] *	11	

X	WO 99/18051 A2 (CORDANT TECH INC [US]) 15 avril 1999 (1999-04-15)	1-4,7-10	
Y	* page 1, ligne 14 - ligne 23; exemple 4 *	5,6	
A		11	

X	US 4 184 031 A (GRAHAM WILLIAM H [US] ET AL) 15 janvier 1980 (1980-01-15)	10,11	
Y	* colonne 1, lignes 9-15; colonne 3, ligne 35 - colonne 4, ligne 16 *	5,6	
A		1-4,7-9	

X	US 9 656 926 B1 (THOMA STEVEN G [US] ET AL) 23 mai 2017 (2017-05-23)	10,11	
Y	* colonne 6, lignes 48-51; colonne 9, lignes 57-65 *	5,6	
A		1-4,7-9	

A	FR 3 060 557 A1 (UNIV PIERRE ET MARIE CURIE PARIS 6 [FR] ET AL.) 22 juin 2018 (2018-06-22) * page 14, lignes 18-29; page 16, lignes 8-12 *	1-11	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC) C06B

Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 16 mars 2021	Examineur Kappen, Sascha
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

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

EP 20 20 3635

5 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.

16-03-2021

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2004200553 A1	14-10-2004	US 2004200553 A1 US 2007251615 A1	14-10-2004 01-11-2007
WO 9918051 A2	15-04-1999	AU 1449199 A WO 9918051 A2	27-04-1999 15-04-1999
US 4184031 A	15-01-1980	AUCUN	
US 9656926 B1	23-05-2017	AUCUN	
FR 3060557 A1	22-06-2018	FR 3060557 A1 WO 2018122495 A1	22-06-2018 05-07-2018

EPO FORM P0460

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

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- WO 2011001107 A [0023] [0025]