

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
11 janvier 2018 (11.01.2018)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2018/007734 A1

(51) Classification internationale des brevets :
B01J 37/04 (2006.01) *B01J 19/24* (2006.01)
B01J 19/00 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2017/051791

(22) Date de dépôt international :
03 juillet 2017 (03.07.2017)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1656428 05 juillet 2016 (05.07.2016) FR

(71) Déposants : L'AIR LIQUIDE, SOCIÉTÉ ANONYME
POUR L'ÉTUDE ET L'EXPLOITATION DES PRO-
CEDES GEORGES CLAUDE [FR/FR] ; Direction de la
Propriété Intellectuelle, 75, Quai d'Orsay, 75007 PARIS
(FR). CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE [FR/FR] ; 3, rue Michel Ange, 75794
PARIS CEDEX 16 (FR).

(72) Inventeurs : CROISSANT, Baptiste ; 5 rue Darnet, 87000
Limoges (FR). FAURE, Raphael ; 6 impasse des chênes,
78470 Saint Rémy les Chevreuse (FR). JOLY, Romain
; 27, rue Corbeil, 91360 Epinay sur orge (FR). ROSSI-
GNOL, Fabrice ; 24, Allée des Vignes, 87430 VERNEUIL
SUR VIENNE (FR).

(74) Mandataire : BEROUD, Amandine ; 75, Quai d'Orsay,
75321 PARIS CEDEX 07 (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR,
KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,
PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM),
européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES,
FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,
MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17(iv))

(54) Title: METHOD FOR FORMULATING A CATALYTIC SUSPENSION

(54) Titre : PROCÉDÉ DE FORMULATION D'UNE SUSPENSION CATALYTIQUE

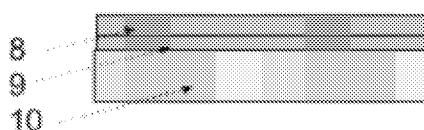


Figure 2

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for formulating a catalytic suspension, comprising the following steps: a) dispersion of a catalyst in an aqueous or organic solvent, preferably EtOH/MEK and, more preferably still, containing a poly(methyl methacrylate) binder, b) adjustment of the surface tension of the dispersion by adding at least one wetting agent, preferably a silicone surfactant, preferably BYK-333, and c) stabilisation of the dispersion using at least one dispersant, preferably SDS, CTAB or the phosphoric ester Beycostat CP 213.

(57) **Abrégé :** Procédé de formulation d'une suspension catalytique comprenant les étapes suivantes : a) dispersion d'un catalyseur dans un solvant organique ou aqueux, de préférence EtOH/MEK de préférence encore contenant un liant poly (méthyl méthacrylate), b) ajustement de la tension de surface de la dispersion par ajout d'au moins un agent mouillant, de préférence un additif tensioactif au silicone, de préférence BYK-333, et c) stabilisation de la dispersion au moyen d'au moins un dispersant, de préférence SDS, CTAB ou l'ester phosphorique CP213 Beycostat.

[Suite sur la page suivante]

Publiée:

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2(h))

PROCEDE DE FORMULATION D'UNE SUSPENSION CATALYTIQUE

La présente invention est relative à un procédé de formulation d'une suspension catalytique pour utilisation pour dépôt de catalyseur dans les canaux millimétriques d'un échangeur-réacteur.

Actuellement le procédé le plus répandu de production de gaz de synthèse est le vaporeformage du méthane. Cette réaction est catalytique et endothermique. La chaleur nécessaire pour la réaction est obtenue par combustion dans un four radiatif. Le gaz de synthèse est donc obtenu à haute température (aux environs de 900°C). Une optimisation déjà largement répandue propose le déroulement de la réaction dans un échangeur-réacteur millistructuré afin d'améliorer les transferts de chaleur et de matière au sein du réacteur.

Le réacteur de reformage dont il est question dans cette invention est un ensemble d'un seul tenant, constitué de différentes parties, représentées par les figures 1 et 2. Par « réacteur d'un seul tenant » on entend un réacteur ne présentant pas d'interface d'assemblage. L'entrée et la sortie 2 de l'échangeur-réacteur sont directement reliées à la zone de distribution 3, qui alimente la zone d'échange 4. La zone d'échange 4 est constituée de canaux droits et parallèles : on distingue parmi ces canaux droits les canaux réactifs 5, les canaux produits 6 et les jonctions 7 entre deux canaux réactifs 5 et un canal produit. Par « canal millimétrique » on entend un canal de dimension millimétrique. Par « canaux réactifs » on entend les canaux millimétriques où a lieu une réaction catalytique et par « canaux produits » les canaux millimétriques permettant la circulation du flux produit. Seuls l'entrée 1, la zone de distribution 3 et les canaux réactifs 6 sont enduits d'un catalyseur 8. En plus du dépôt de catalyseur 8, ces canaux peuvent être également enduits d'un revêtement protecteur contre la corrosion 9 appliqué à la surface des canaux réactifs.

Le réacteur lui-même est représenté figure 3. Le réacteur est un ensemble fermé, dont les canaux réactifs sont uniquement accessibles par l'entrée 1 et la sortie 2.

A l'heure actuelle il n'existe pas de suspension catalytique adaptée pour le dépôt de catalyseur dans les canaux millimétriques d'un échangeur-réacteur.

Une solution de la présente invention est un procédé de formulation d'une suspension catalytique comprenant les étapes suivantes :

- a) dispersion d'un catalyseur dans un solvant organique ou aqueux,
- b) ajustement de la tension de surface de la dispersion par ajout d'au moins un agent mouillant,
- 5 et
- c) stabilisation de la dispersion au moyen d'au moins un dispersant.

Selon le cas le procédé de formulation de la suspension catalytique selon l'invention peut présenter une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :

- la suspension est une suspension pour utilisation pour dépôt de catalyseur dans les canaux millimétriques d'un échangeur-réacteur et à l'étape b) l'agent mouillant est ajouté de manière à 10 permettre une enduction homogène et un control de l'épaisseur de dépôt sur toute la zone de la surface des canaux à enduire
- la suspension est une suspension pour utilisation pour dépôt de catalyseur dans les canaux millimétriques d'un échangeur-réacteur et à l'étape a) le catalyseur est sous forme d'une 15 poudre présentant des grains de diamètre 2 à 10 fois inférieurs à la rugosité moyenne arithmétique Ra de la surface interne des canaux millimétriques.
- à l'étape a) le solvant organique ou aqueux est choisi parmi l'eau, les alcools légers ou les alcools lourds et leurs mélanges en proportions variables avec des cétones.
- à l'étape b) l'agent mouillant est choisi parmi les additifs tensioactifs au silicone.
- 20 - à l'étape c) le dispersant est stérique ou électrostérique et choisi parmi $C_{12}H_{25}NaO_4S$ (SDS) , $(C_{16}H_{33})N(CH_3)_3Br$ (CTAB), et l'ester phosphorique (CP213 Beycostat).
- la viscosité de la suspension est ajustée en augmentant ou en diminuant la quantité de catalyseur dispersée à l'étape a) de manière à obtenir une viscosité comprise entre 2 mPa.s et 20 mPa.s.
- 25 - à l'étape a) au moins un liant est ajouté au solvant.
- à l'étape a) au moins un plastifiant est ajouté au solvant.

La suspension est obtenue par dispersion d'un catalyseur sous forme de poudre de granulométrie contrôlée, adaptée en fonction de la rugosité de surface des micro-canaux à enduire.

La dispersion de la suspension est réalisée dans un solvant organique ou aqueux. La tension de surface de la suspension et la mouillabilité en surface des micro-canaux, pour un solvant donné, est ajustée par l'adjonction d'agents mouillants de type polydiméthylsiloxane (ex : BYK 333).

- 5 La suspension est stabilisée par la présence de dispersants stériques ou de dispersants électrostériques utilisés dans un domaine de pH et de force ionique favorisant la répulsion des grains de catalyseurs.

La viscosité de la suspension est comprise entre 2 mPa.s et 20 mPa.s. La viscosité de la suspension peut être ajustée en augmentant ou en diminuant la quantité de poudre de catalyseur dispersée. La teneur en poudre de catalyseur dispersée au sein de la suspension
10 est comprise entre 5%vol. et 15%vol.

La cohésion et l'adhérence du dépôt à cru, en surface des micro-canaux, est assurée par la présence de liants et éventuellement de plastifiants. Les liants peuvent également être utilisés comme agents de contrôle de la rhéologie de la suspension.

15

Exemple :

Une suspension est préparée par dispersion d'une poudre de catalyseur, préalablement broyée par attrition en voie humide afin d'en ajuster la granulométrie ($d_{50} = 0.6 \mu\text{m}$) pour l'adapter à la rugosité du substrat à enduire. La poudre (225g) est introduite dans le broyeur à boulets,
20 additionnée d'un solvant (butan-2-one / éthanol dans les proportions 60 : 40 ; 900mL) afin que la charge en poudre dans la suspension soit d'environ 7%vol. Après mise en rotation de la jarre, pour homogénéisation du mélange, on ajoute à la suspension un dispersant stérique de type ester phosphorique (2%*m* par rapport à la poudre introduite), un liant de type polyméthacrylate de méthyle (4%*m* par rapport à la poudre introduite) et un agent mouillant de type
25 polydiméthylsiloxane (0.5%*m* par rapport à la poudre introduite). L'ensemble est homogénéisé et désaggloméré pendant 12h, avant d'être stocké sur un tourne jarre.

Revendications

1. Procédé de formulation d'une suspension catalytique comprenant les étapes suivantes :
 - 5 a) dispersion d'un catalyseur dans un solvant organique ou aqueux,
 - b) ajustement de la tension de surface de la dispersion par ajout d'au moins un agent mouillant, et
 - c) stabilisation de la dispersion au moyen d'au moins un dispersant.
- 10 2. Procédé de formulation selon la revendication 1, caractérisé en ce que la suspension est une suspension pour utilisation pour dépôt de catalyseur dans les canaux millimétriques d'un échangeur-réacteur et à l'étape b) l'agent mouillant est ajouté de manière à permettre une induction homogène et un control de l'épaisseur de dépôt sur toute la zone de la surface des canaux à enduire
- 15 3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la suspension est une suspension pour utilisation pour dépôt de catalyseur dans les canaux millimétriques d'un échangeur-réacteur et à l'étape a) le catalyseur est sous forme d'une poudre présentant des grains de diamètre 2 à 10 fois inférieurs à la rugosité moyenne arithmétique Ra de la surface
- 20 interne des canaux millimétriques.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'à l'étape a) le solvant organique ou aqueux est choisi parmi l'eau, les alcools légers ou les alcools lourds et leurs mélanges en proportions variables avec des cétones.
- 25 5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'à l'étape b) l'agent mouillant est choisi parmi les additifs tensioactifs au silicone.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'à l'étape c) le dispersant est stérique ou électrostérique et choisi parmi $C_{12}H_{25}NaO_4S$ (SDS), $(C_{16}H_{33})N(CH_3)_3Br$ (CTAB), et l'ester phosphorique (CP213 Beycostat).

5

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la viscosité de la suspension est ajustée en augmentant ou en diminuant la quantité de catalyseur dispersée à l'étape a) de manière à obtenir une viscosité comprise entre 2 mPas.s et 20 mPa.s.

10 8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'à l'étape a) au moins un liant est ajouté au solvant.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'à l'étape a) au moins un plastifiant est ajouté au solvant.

15

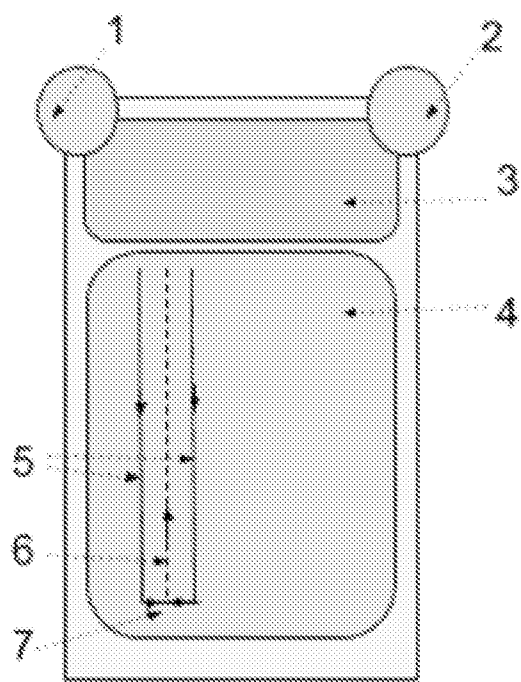


Figure 1

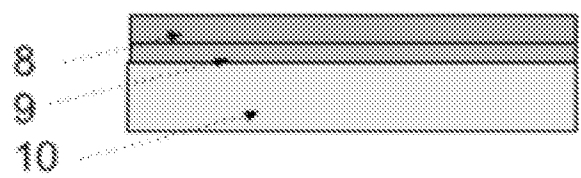


Figure 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2017/051791

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B01J37/04 B01J19/00 B01J19/24
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 266 701 A2 (BALLARD POWER SYSTEMS [DE]) 18 December 2002 (2002-12-18) paragraphs [0008] - [0011], [0013] - [0017]; claims 1-6; figure 4 -----	1-9
X	US 2014/290530 A1 (GONG QING [CN] ET AL) 2 October 2014 (2014-10-02)	1-8
Y	paragraphs [0120], [0125], [0129] - [0132], [0136], [0137], [0139], [0140]; examples 6,8 -----	9
X	WO 97/31398 A2 (FORSCHUNGSZENTRUM JUELICH GMBH [DE]) 28 August 1997 (1997-08-28)	1-4
A	page 4, line 26 - page 5, line 2; example 1 page 6, lines 11-12 ----- -/-	5,6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 October 2017

Date of mailing of the international search report

08/11/2017

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Goebel, Matthias

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2017/051791

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2011/131714 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]; CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; BEAUD) 27 October 2011 (2011-10-27)	9
A	example 2 -----	1,4,6,8
A	US 2011/268634 A1 (LINSENBUEHLER MARKUS [DE] ET AL) 3 November 2011 (2011-11-03) paragraph [0033]; example 1 -----	1,7
A	WO 2015/092199 A1 (AIR LIQUIDE [FR]; CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; UNIV LORRAINE [FR]; FIV) 25 June 2015 (2015-06-25) the whole document -----	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2017/051791

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1266701	A2	18-12-2002	DE 10129099 A1 19-12-2002
			EP 1266701 A2 18-12-2002
			US 2003014865 A1 23-01-2003
US 2014290530	A1	02-10-2014	CN 104098138 A 15-10-2014
			EP 2981507 A1 10-02-2016
			JP 6116752 B2 19-04-2017
			JP 2016521234 A 21-07-2016
			KR 20150138852 A 10-12-2015
			TW 201439004 A 16-10-2014
			US 2014290530 A1 02-10-2014
			WO 2014161493 A1 09-10-2014
WO 9731398	A2	28-08-1997	DE 19606612 A1 28-08-1997
			WO 9731398 A2 28-08-1997
WO 2011131714	A1	27-10-2011	EP 2561570 A1 27-02-2013
			FR 2959246 A1 28-10-2011
			US 2013089660 A1 11-04-2013
			WO 2011131714 A1 27-10-2011
US 2011268634	A1	03-11-2011	BR 112012023703 A2 23-08-2016
			CN 102933299 A 13-02-2013
			EP 2552582 A1 06-02-2013
			JP 6016779 B2 26-10-2016
			JP 2013525089 A 20-06-2013
			KR 20130091247 A 16-08-2013
			US 2011268634 A1 03-11-2011
			WO 2011121562 A1 06-10-2011
WO 2015092199	A1	25-06-2015	CN 106132532 A 16-11-2016
			EP 3092066 A1 16-11-2016
			FR 3015308 A1 26-06-2015
			US 2016317990 A1 03-11-2016
			WO 2015092199 A1 25-06-2015

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2017/051791

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B01J37/04 B01J19/00 B01J19/24 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) B01J		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 1 266 701 A2 (BALLARD POWER SYSTEMS [DE]) 18 décembre 2002 (2002-12-18) alinéas [0008] - [0011], [0013] - [0017]; revendications 1-6; figure 4 -----	1-9
X	US 2014/290530 A1 (GONG QING [CN] ET AL) 2 octobre 2014 (2014-10-02)	1-8
Y	alinéas [0120], [0125], [0129] - [0132], [0136], [0137], [0139], [0140]; exemples 6,8 -----	9
X	WO 97/31398 A2 (FORSCHUNGSZENTRUM JUELICH GMBH [DE]) 28 août 1997 (1997-08-28)	1-4
A	page 4, ligne 26 - page 5, ligne 2; exemple 1 page 6, lignes 11-12 -----	5,6
-/-		
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
19 octobre 2017		08/11/2017
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale		Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Goebel, Matthias

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	WO 2011/131714 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]; CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; BEAUD) 27 octobre 2011 (2011-10-27)	9
A	exemple 2 -----	1,4,6,8
A	US 2011/268634 A1 (LINSENBUEHLER MARKUS [DE] ET AL) 3 novembre 2011 (2011-11-03) alinéa [0033]; exemple 1 -----	1,7
A	WO 2015/092199 A1 (AIR LIQUIDE [FR]; CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; UNIV LORRAINE [FR]; FIV) 25 juin 2015 (2015-06-25) le document en entier -----	1-9

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2017/051791

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1266701	A2	18-12-2002	DE 10129099 A1	19-12-2002
			EP 1266701 A2	18-12-2002
			US 2003014865 A1	23-01-2003

US 2014290530	A1	02-10-2014	CN 104098138 A	15-10-2014
			EP 2981507 A1	10-02-2016
			JP 6116752 B2	19-04-2017
			JP 2016521234 A	21-07-2016
			KR 20150138852 A	10-12-2015
			TW 201439004 A	16-10-2014
			US 2014290530 A1	02-10-2014
			WO 2014161493 A1	09-10-2014

WO 9731398	A2	28-08-1997	DE 19606612 A1	28-08-1997
			WO 9731398 A2	28-08-1997

WO 2011131714	A1	27-10-2011	EP 2561570 A1	27-02-2013
			FR 2959246 A1	28-10-2011
			US 2013089660 A1	11-04-2013
			WO 2011131714 A1	27-10-2011

US 2011268634	A1	03-11-2011	BR 112012023703 A2	23-08-2016
			CN 102933299 A	13-02-2013
			EP 2552582 A1	06-02-2013
			JP 6016779 B2	26-10-2016
			JP 2013525089 A	20-06-2013
			KR 20130091247 A	16-08-2013
			US 2011268634 A1	03-11-2011
			WO 2011121562 A1	06-10-2011

WO 2015092199	A1	25-06-2015	CN 106132532 A	16-11-2016
			EP 3092066 A1	16-11-2016
			FR 3015308 A1	26-06-2015
			US 2016317990 A1	03-11-2016
			WO 2015092199 A1	25-06-2015
