

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 17.03.06.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la demande : 21.09.07 Bulletin 07/38.

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

60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

71 Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE Etablissement public à caractère industriel et commercial — FR.

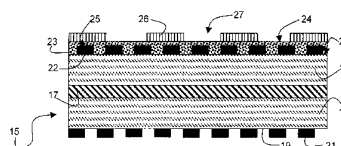
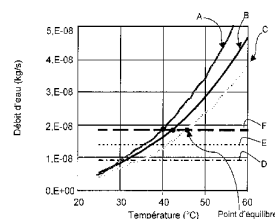
72 Inventeur(s) : LAURENT JEAN YVES, PLISSONNIER MARC, LOCATELLI DENIS et FAUCHEUX VINCENT.

73 Titulaire(s) :

74 Mandataire(s) : CABINET HECKE.

54 PILE A COMBUSTIBLE COMPORTANT UN ENSEMBLE CAPABLE DE GERER L'EAU PRODUITE PAR LADITE PILE.

57 L'eau produite dans une pile à combustible est gérée et/ou régulée par un ensemble comportant au moins un élément hydrophobe 26 et un élément hydrophile 23. L'élément hydrophile 23 est en contact avec au moins une première zone de la surface extérieure 20 de la cathode 18, formant ainsi au moins une zone de stockage d'eau. L'élément hydrophobe 26 peut être en contact avec au moins une seconde zone de la surface extérieure 20 de la cathode 18 ou bien il peut être disposé sur la face 24 de l'élément hydrophile 23 opposée à la surface extérieure 20 de la cathode 18. Dans ce cas, il peut comporter au moins une ouverture traversante 27 libérant une zone de ladite face 24 de l'élément hydrophile 23.



Pile à combustible comportant un ensemble capable de gérer l'eau produite par ladite pile.

5 Domaine technique de l'invention

L'invention concerne une pile à combustible et plus particulièrement une micropile à combustible comprenant :

- un empilement successif d'une anode, d'une membrane électrolytique et d'une cathode
- et un ensemble disposé sur au moins une partie d'une surface extérieure de ladite cathode et comportant au moins un élément hydrophobe et un élément hydrophile.

15

État de la technique

Dans le domaine des piles à combustible, il existe actuellement deux catégories de piles, les piles à combustible en empilement de type filtre presse et les piles à combustible miniatures, réalisées au moyen de techniques issues de la microtechnologie et plus particulièrement par dépôt et structuration de couches minces sur un substrat.

À titre d'exemple, comme illustré sur la figure 1, une pile à combustible de base utilisée dans une pile à combustible miniature. Elle comporte une membrane électrolytique 1 munie de faces avant et arrière 1a et 1b. Les faces avant et arrière 1a et 1b sont respectivement et successivement recouvertes par des première et seconde couches catalytiques 2a et 3a et des couches de diffusion 2b et 3b. La première couche catalytique 2a et la première couche de diffusion 2b forment l'anode 2 tandis que la seconde couche catalytique 3a et la seconde couche de diffusion 3b forment la

cathode 3. Des premier et second collecteurs 4 et 5 sont respectivement disposés sur les faces externes des première et seconde couches de diffusion 2b et 3b. L'empilement EME et les premier et second collecteurs de courant 4 et 5 forment une même cellule élémentaire. Ils sont chacun constitués par un dépôt métallique comportant une pluralité de passages transversaux 4a et 5a destinés à permettre le passage d'un fluide vers une couche de diffusion. Ainsi, l'hydrogène, servant généralement de combustible, peut passer à travers les passages transversaux 4a du collecteur de courant anodique 4 pour atteindre la couche de diffusion 2b de l'anode 2. L'oxygène ou l'air servant généralement de comburant passe à travers les passages transversaux 5a du collecteur de courant cathodique 5 pour atteindre la couche de diffusion 3b de la cathode 3. De même, l'eau produite au cours du fonctionnement de la pile à combustible est évacuée par les mêmes passages transversaux 5a.

Les piles dites en empilement de type filtre presse comportent généralement un grand nombre de cellules élémentaires disposées en série. Chaque cellule comporte un empilement comprenant une anode et une cathode, séparées par une membrane électrolytique. L'empilement, généralement appelé empilement de type « EME » (Electrode-Membrane-Electrode), est disposé entre deux plaques collectrices de courant. L'ensemble des cellules élémentaires forme un assemblage de type filtre-presse, avec des plaques de serrage boulonnées de part et d'autre d'une série d'empilements EME. Ainsi, la figure 2 illustre une cellule électrochimique de type filtre presse qui comprend, comme à la figure 1, un ensemble 6 formé par l'anode 7, la membrane électrolytique 8 et la cathode 9 est disposé entre deux couches de distribution de fluide 10 et 11. Les couches 10 et 11 sont des couches conductrices électriquement et elles servent de conduits pour les gaz et les liquides entrant et sortant de la cellule électrochimique depuis et vers des canaux de circulation 12.

Avec ce type de piles à combustible mais également avec les piles à combustible réalisées au moyen de techniques issues de la microtechnologie, l'approvisionnement des électrodes en fluide réactif et l'évacuation des produits formés lors du fonctionnement de la pile posent des problèmes. Plus particulièrement, la gestion de l'eau dans la pile à combustible est particulièrement importante dans la mesure où elle conditionne le fonctionnement de la pile à combustible. En effet, un excès d'eau au sein d'une pile à combustible ou d'une cellule électrochimique peut noyer la cathode. L'accès de l'oxygène ou de l'air aux sites catalytiques de la cathode est alors bloqué et la pile s'arrête de fonctionner.

Comme représenté sur la figure 2, la demande de brevet US-A-2005/0181264 propose d'utiliser une plaque collectrice de courant cathodique particulière améliorant la gestion de l'eau produite par une cellule électrochimique d'une pile de type filtre-presse. La couche 11 disposée sur la surface extérieure 9a de la cathode 9 présente une certaine hydrophobicité de manière à pousser l'eau produite par la cellule électrochimique et contenue dans la cathode 9, vers les canaux 12. L'hydrophobicité de la couche 11 est, cependant, inférieure à celle de la cathode 9. De plus, les parois des canaux 12 sont formées par un empilement d'une couche hydrophile poreuse 13 et d'une couche 14 imperméable aux fluides. La couche hydrophile poreuse 13 attire, par des forces capillaires, l'eau accumulée dans la cathode 9 et la couche imperméable 14 forme une barrière physique entre les différentes cellules électrochimiques, l'ensemble favorisant l'évacuation de l'eau vers les canaux 12.

Cette solution n'est, cependant, pas satisfaisante dans la mesure où l'évacuation totale de l'eau pose également des problèmes de fonctionnement. En effet, cela peut provoquer un assèchement progressif de la membrane électrolytique, diminuant ainsi sa conductivité ionique, ce qui provoque une diminution des capacités de fonctionnement de la pile.

Objet de l'invention

5 L'invention a pour but une pile à combustible remédiant aux inconvénients de l'art antérieur. Plus particulièrement, l'invention a pour but une pile à combustible munie d'un ensemble permettant de gérer efficacement l'humidité dans la pile à combustible et présentant des performances optimales.

10 Selon l'invention, ce but est atteint par le fait que l'élément hydrophile est en contact avec au moins une première zone de la surface extérieure de la cathode.

15 Selon un premier développement de l'invention, l'élément hydrophobe est en contact avec au moins une seconde zone de la surface extérieure de la cathode.

20 Selon un second développement de l'invention, l'élément hydrophobe est disposé sur une face de l'élément hydrophile, opposée à la surface extérieure de la cathode. Plus particulièrement, l'élément hydrophobe peut recouvrir la totalité de ladite face de l'élément hydrophile et il peut comporter au moins une ouverture traversante libérant une zone de ladite face de l'élément hydrophile.

25

Description sommaire des dessins

30 D'autres avantages et caractéristiques ressortiront plus clairement de la description qui va suivre de modes particuliers de réalisation de l'invention donnés à titre d'exemples non limitatifs et représentés aux dessins annexés, dans lesquels :

Les figures 1 et 2 illustrent respectivement des premier et second modes de réalisation d'une cellule électrochimique d'une pile de type filtre presse selon l'art antérieur.

5 La figure 3 représente l'évolution du débit d'eau dans une cellule électrochimique en fonction de la température, pour trois types de surfaces d'échange.

La figure 4 représente un premier mode de réalisation d'une pile à combustible selon l'invention.

10 La figure 5 représente une variante de réalisation du mode de réalisation représenté sur la figure 4.

La figure 6 représente un second mode de réalisation d'une pile à combustible selon l'invention.

15 La figure 7 représente un troisième mode de réalisation d'une pile à combustible selon l'invention.

Description de modes particuliers de réalisation

20 Pour obtenir une pile à combustible présentant de bonnes performances, il est préférable que la quantité d'eau évacuée, sous forme liquide et/ou évaporée, ne soit pas supérieure à celle produite par la cathode, de manière à ce que la membrane électrolytique ne soit pas asséchée par un manque d'eau.

25

Or, la quantité d'eau produite par la cathode dépend uniquement du courant de fonctionnement de la pile à combustible tandis que la quantité d'eau évacuée dépend de la température dans la pile à combustible et de la mouillabilité de la surface d'échange entre l'empilement et l'extérieur de la

30 pile à combustible.

A titre d'illustration, sur la figure 3, les courbes A, B et C représentent l'évolution du débit d'eau évacuée dans une cellule électrochimique en fonction de la température de la pile à combustible, respectivement pour trois type de surfaces d'échange. La surface d'échange correspondant à la courbe B est une surface d'échange de référence, correspondant à la surface extérieure d'une cathode en graphite. Les surfaces d'échange correspondant respectivement aux courbes A et C sont respectivement hydrophobe et hydrophile. La surface d'échange hydrophobe est, par exemple, obtenue en recouvrant la surface extérieure d'une cathode d'un film d'oxycarbure de silicium tandis que la surface hydrophile est obtenue en recouvrant la surface extérieure de la même cathode d'un film d'oxycarbure de silicium et en réalisant une insolation aux rayonnements UV.

Le point d'équilibre entre l'eau produite et l'eau évacuée dans la cellule électrochimique a été déterminé en reportant sur la figure 3, des courbes D, E et F. Les courbes D à F représentent, en effet, l'évolution du débit de l'eau produite par la cathode, pour des courants de fonctionnement respectivement de 100 mA, de 150mA et de 200mA. On constate, ainsi, que pour un débit d'eau produite (courbe D, E ou F), il existe deux points d'équilibre, c'est-à-dire deux températures de fonctionnement possibles, selon les conditions d'environnement. Ces deux points d'équilibre correspondent aux intersections de la courbe D, E ou F avec les courbes A et C.

L'humidité dans l'empilement anode - membrane électrolytique - cathode doit donc être gérée par un ensemble permettant de réguler, de manière contrôlée, l'eau produite par la cathode. Ainsi, selon l'invention, l'eau produite dans une pile à combustible, et plus particulièrement dans une micropile à combustible, est gérée et/ou régulée par un ensemble disposé sur au moins une partie d'une surface extérieure de la cathode. L'ensemble comporte au moins un élément hydrophobe et un élément hydrophile, ayant, de

préférence, chacun une épaisseur comprise entre 10 μ m et 10mm. L'élément hydrophile est en contact avec au moins une première zone de la surface extérieure de la cathode, de manière à former au moins une zone de stockage d'eau permettant, préférentiellement, de compenser la quantité d'eau évacuée. L'élément hydrophile comporte, par exemple un matériau choisi parmi le graphite poreux, une céramique traitée pour obtenir une surface hydrophile et un polymère présentant une fonction hydrophile tandis que l'élément hydrophobe peut comporter un matériau choisi parmi les polymères fluorés, l'oxycarbure de silicium amorphe et les nanotubes de carbone.

Selon un premier mode de réalisation représenté sur la figure 4 et selon une variante représentée sur la figure 5, une micropile à combustible 15 comporte un empilement successif d'une anode 16, d'une membrane électrolytique 17 et d'une cathode 18. L'anode 16 et la cathode 18 présentent respectivement des surfaces extérieures 19 et 20 sur lesquelles sont respectivement disposés des collecteurs de courant 21 et 22. Les collecteurs de courant 21 et 22 sont intégrés à l'empilement 6. Ils sont chacun formés par une couche mince comportant des passages traversants, libérant des zones desdites surfaces extérieures.

Le collecteur de courant cathodique 22, muni desdits passages traversants, est recouvert par un élément hydrophile, formé, de préférence, par une couche hydrophile 23. Ainsi, les zones de la surface extérieure 20 de la cathode 18, non recouvertes par le collecteur de courant cathodique 22, sont recouvertes par la couche hydrophile 23 de manière à établir un contact entre la surface extérieure 20 de la cathode 18 et la couche hydrophile 23.

La couche hydrophile 23 comporte également une face 24, de préférence plane, et opposée à la face qui est en contact avec la surface extérieure 20 de la cathode 18. Sur les figures 4 et 5, l'épaisseur de la couche hydrophile

23 est supérieure à celle du collecteur de courant cathodique 23. Ainsi, le collecteur de courant cathodique 22 comporte une face 25 entièrement recouverte par la couche hydrophile 23. Ladite face 25 du collecteur de courant cathodique 22 est la face opposée à celle qui est en contact avec la cathode 18.

Un élément hydrophobe est disposé sur la face 24 de l'élément hydrophile 23. Sur les figures 4 et 5, l'élément hydrophobe est sous la forme d'une couche hydrophobe 26 munie d'ouvertures traversantes libérant des zones de la face 24 de l'élément hydrophile 23. Sur la figure 4, les ouvertures traversantes 27 de la couche hydrophobe 26 sont réparties uniformément dans ladite couche tandis que sur la figure 5, elles sont réparties de manière non uniforme. Sur la figure 5, la couche hydrophobe 26 comporte, en effet, trois ouvertures traversantes. Une première ouverture 27a est sensiblement disposée au centre de la couche 26 et deux ouvertures 27b, moins larges que la première ouverture 27a, sont disposées à proximité des bords de ladite couche 26.

L'élément hydrophobe forme une barrière physique à l'eau liquide entre l'environnement extérieur et la micropile à combustible. Par contre, l'élément hydrophobe et l'élément hydrophile sont perméables aux comburants gazeux, tels que l'air ou l'oxygène, de sorte que ceux-ci peuvent accéder, sans difficulté, à la cathode. La régulation de l'humidité dans la pile se fait, ainsi, par un stockage d'eau dans des premières régions de la couche hydrophile 23 tandis l'eau est évacuée par des secondes régions de la couche hydrophile 23. Les premières régions de la couche hydrophile 23 sont les régions de la couche hydrophile 23 recouvertes par la couche hydrophobe 26 et les secondes régions sont celles non recouvertes par ladite couche. L'évacuation de l'eau par les secondes régions de la couche hydrophile 23 est, en effet, réalisée par l'intermédiaire des zones libres de la face 24.

Ainsi, il est possible de gérer la quantité d'eau retenue dans la pile à combustible, en fonction de la géométrie des couches respectivement hydrophobe et hydrophile. Le volume de stockage d'eau dépend en effet de l'épaisseur de la couche hydrophile tandis que la quantité d'eau évacuée dépend de la largeur des ouvertures traversantes réalisées dans la couche hydrophobe 26. Il est alors possible de trouver un équilibre entre la quantité d'eau évacuée par les zones libres de la face 24 et la quantité d'eau stockée dans les premières régions de la couche hydrophile 23. Il est également possible, dans certains cas, de favoriser l'évacuation de l'eau par rapport à son stockage, en augmentant la largeur des ouvertures traversantes et/ou en diminuant l'épaisseur de la couche hydrophile. Ceci est particulièrement intéressant lorsque la pile présente un courant de fonctionnement élevé. De plus, la forme des ouvertures traversantes peut être de tout type : rond, carré...

La répartition non uniforme des ouvertures traversantes dans la couche hydrophobe présente l'avantage d'obtenir une gestion de l'eau différente entre le centre et le bord de la surface extérieure 20 de la cathode 18. Ceci permet de compenser les différences de fonctionnement pouvant se produire entre la périphérie et le centre de l'empilement 6. En effet, d'une manière générale, l'échauffement dû à la collecte du courant est plus élevée à la périphérie qu'au centre de l'empilement.

Lorsqu'une faible quantité d'eau est produite par une pile à combustible, les régions formées dans la couche hydrophile 23 pour permettre une évacuation rapide de l'eau peuvent être supprimées. Ainsi, sur la figure 6, l'élément hydrophobe est formé par une couche 26 ne comportant pas d'ouvertures traversantes, la couche hydrophobe 26 recouvrant alors la totalité de la face 24 de la couche hydrophile 23. La couche hydrophile 23 forme alors une couche tampon retenant l'eau produite par la cathode, une

petite quantité d'eau étant, cependant, évacuée de manière ralentie par évaporation de l'eau à travers la couche hydrophobe 26.

5 Selon un autre mode de réalisation, l'élément hydrophobe peut également être mis en contact avec une zone de la surface extérieure de la cathode. La cathode est alors en contact direct avec au moins une région permettant l'évacuation de l'eau sous forme de vapeur et l'alimentation en gaz comburants. Ainsi, sur la figure 7, la surface extérieure 20 de la cathode 18 comporte des premières zones recouvertes par l'élément hydrophile 23, des
10 secondes zones recouvertes par l'élément hydrophobe 26 et des troisièmes zones recouvertes par le collecteur de courant cathodique 22. Ce mode de réalisation permet de créer des régions hydrophobes formant une sorte de conduit ou de cheminée d'évacuation de l'eau depuis la surface extérieure de la cathode vers l'environnement extérieur. Ceci permet d'obtenir une pile à
15 combustible présentant un fonctionnement plus dynamique et de plus grande amplitude.

Les éléments hydrophile et hydrophobe peuvent être formés soit par des techniques de dépôt issues de la microélectronique, soit par des techniques
20 d'assemblage classiques telles que le pressage. Ainsi, l'élément hydrophile peut être déposé, sur la surface extérieure de la cathode, sous forme d'une couche mince, de préférence, constituée par un matériau choisi parmi le graphite poreux, une céramique traitée pour obtenir une surface hydrophile et un polymère présentant une fonction hydrophile telle que, par exemple, la
25 fonction acide (par exemple le Nafion®). Il peut également être formé par un film mince en tissu traité pour obtenir une surface hydrophile ou en polymère, le film étant ensuite pressé sur la surface extérieure 20 de la cathode 18. Une céramique ou un tissu peut en effet être traité pour avoir une surface hydrophile. Ce traitement peut, par exemple, être un traitement par plasma.

De la même manière, l'élément hydrophobe peut être formé par dépôt d'une couche mince, de préférence, constituée par un matériau choisi parmi les polymères fluorés, l'oxycarbure de silicium amorphe et les nanotubes de carbone. Il peut, également, être formé par un film mince en tissu, traité pour
5 obtenir une surface hydrophobe, le tissu étant ensuite pressé sur l'empilement.

A titre d'exemple, dans les modes de réalisation représentés sur les figures 4 et 5, la couche hydrophile 23 peut être déposée sur la surface extérieure 20
10 de la cathode 18, par enduction d'une solution de gel absorbant, la solution étant ensuite séchée et l'eau évaporée. Puis, la couche hydrophobe 26 peut, par exemple, être déposée par dépôt physique en phase vapeur sur la face 24 de la couche hydrophile 23, au travers d'un masque pochoir définissant la forme des ouvertures traversantes 27 destinées à l'évacuation de l'eau.

15

Revendications

1. Pile à combustible comprenant :

- 5 - un empilement successif d'une anode (16), d'une membrane électrolytique (17) et d'une cathode (18)
- et un ensemble disposé sur au moins une partie d'une surface extérieure (20) de ladite cathode (18) et comportant au moins un élément hydrophobe (26) et un élément hydrophile (23),
- 10 pile caractérisée en ce que l'élément hydrophile (23) est en contact avec au moins une première zone de la surface extérieure (20) de la cathode (18).

2. Pile selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'élément hydrophobe (26) est en contact avec au moins une seconde zone de la

15 surface extérieure (20) de la cathode (18).

3. Pile selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'élément hydrophobe (26) est disposé sur une face (24) de l'élément hydrophile (23), opposée à la surface extérieure (20) de la cathode (18).

20

4. Pile selon la revendication 3, caractérisée en ce que l'élément hydrophobe (26) recouvre la totalité de ladite face (24) de l'élément hydrophile (23).

25 5. Pile selon la revendication 4, caractérisée en ce que l'élément hydrophobe (26) comporte au moins une ouverture traversante (27) libérant une zone de ladite face (24) de l'élément hydrophile (23).

30 6. Pile selon la revendication 5, caractérisée en ce que l'élément hydrophobe (26) comporte une pluralité d'ouvertures traversantes (27) réparties uniformément dans l'élément hydrophobe (26).

7. Pile selon la revendication 5, caractérisée en ce que l'élément hydrophobe (26) comporte une pluralité d'ouvertures traversantes (27a, 27b) réparties de manière non uniforme dans l'élément hydrophobe (26).

5

8. Pile selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que la pile comporte un collecteur de courant cathodique (22) en contact avec au moins une troisième zone de la surface extérieure (20) de la cathode (18).

10

9. Pile selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que l'élément hydrophile (23) comporte un matériau choisi parmi le graphite poreux, une céramique traitée et un polymère présentant une fonction hydrophile.

15

10. Pile selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que l'élément hydrophobe (26) comporte un matériau choisi parmi les polymères fluorés, l'oxycarbure de silicium amorphe et les nanotubes de carbone.

20

11. Pile selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que l'élément hydrophile (23) et l'élément hydrophobe (26) ont chacun une épaisseur comprise entre 10µm et 10mm.

1/3

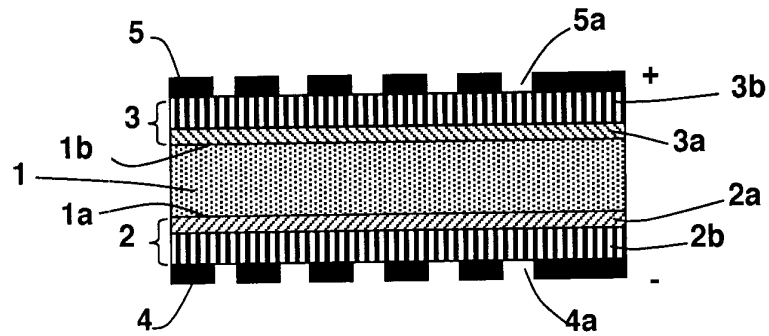


Fig. 1 (Art antérieur)

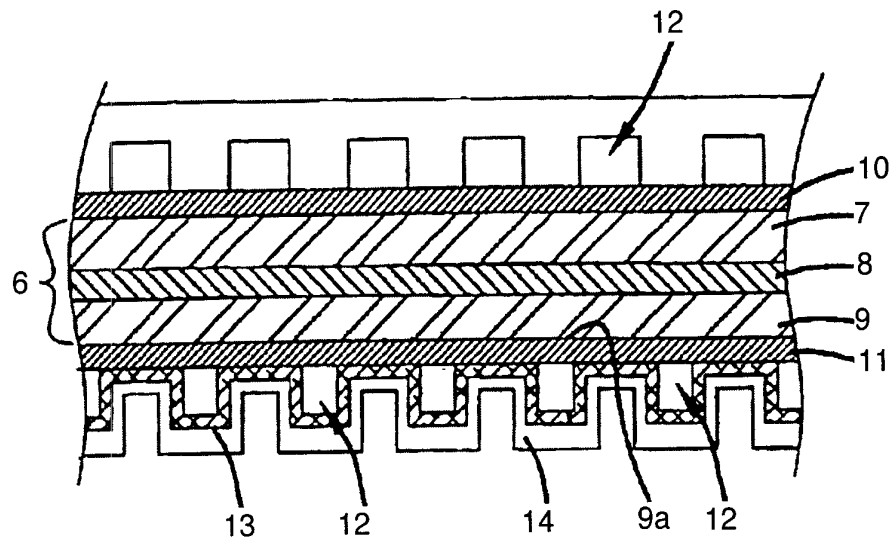


Fig. 2 (Art antérieur)

2/3

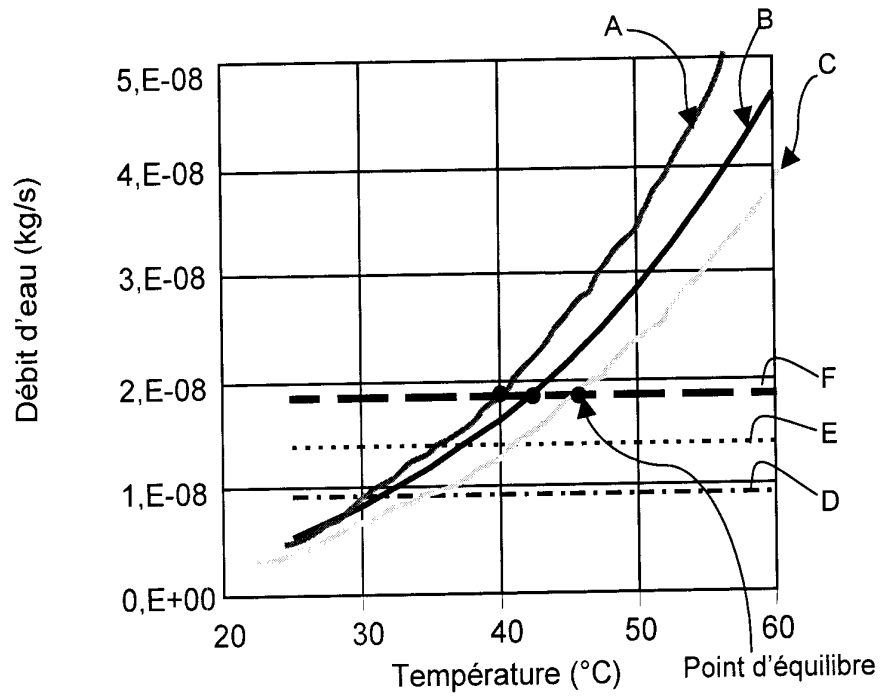


Fig. 3

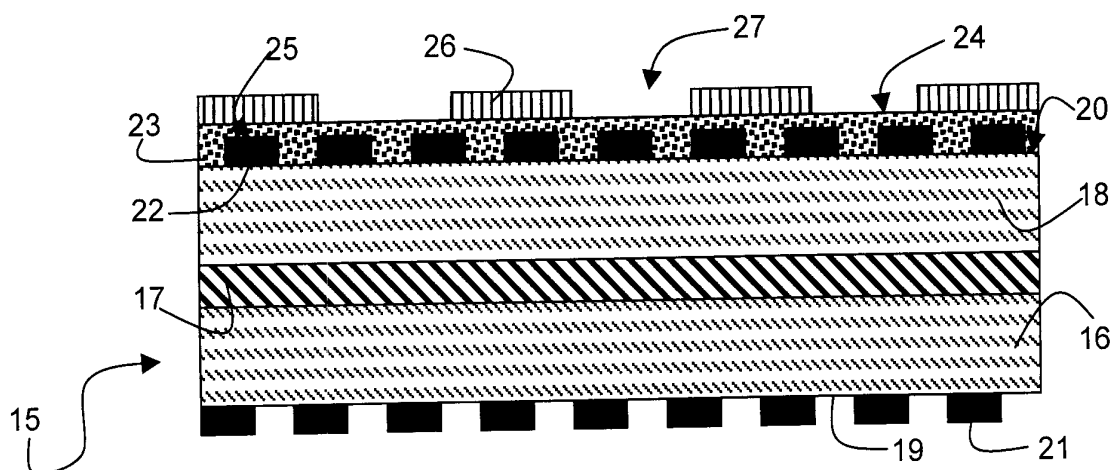


Fig. 4





RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 680602
FR 0602407

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	US 2004/137311 A1 (MATHIAS MARK F [US] ET AL) 15 juillet 2004 (2004-07-15) * revendications 1,26 * * alinéas [0015], [0020] - [0027] * * revendications 1,26 *	1-4,9-11	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) H01M
X	DE 100 48 182 A1 (GEN MOTORS CORP [US]) 17 mai 2001 (2001-05-17) * page 5, ligne 48 - page 6, ligne 9 * * page 7, ligne 2 - ligne 20 * * page 7, ligne 39 - ligne 61 * * tableau 1 * * figure 3 *	1,3,4,9,10	
X	EP 0 872 907 A1 (SANYO ELECTRIC CO [JP]) 21 octobre 1998 (1998-10-21) * colonne 5, ligne 52 - colonne 8, ligne 1 * * colonne 7, ligne 1 - ligne 37 * * colonne 9, ligne 11 - colonne 10, ligne 14 * * colonne 11, ligne 40 - ligne 53 * * colonne 15, ligne 24 - colonne 17, ligne 6 * * figures 2,3,6a-7 *	1,2,9,10	
X	JP 04 012462 A (FUJI ELECTRIC CO LTD) 17 janvier 1992 (1992-01-17) * abrégé *	1,2	
X	JP 07 105957 A (TOYOTA MOTOR CORP) 21 avril 1995 (1995-04-21) * abrégé *	1	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
19 décembre 2006		Riba Vilanova, Marta	
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 0602407 FA 680602**

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 **19-12-2006**

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 2004137311 A1	15-07-2004	CN 1739215 A	22-02-2006
DE 10048182 A1	17-05-2001	CA 2316486 A1	25-04-2001
		US 6350539 B1	26-02-2002
EP 0872907 A1	21-10-1998	CA 2234691 A1	11-10-1998
		DE 69824784 D1	05-08-2004
		DE 69824784 T2	21-07-2005
		JP 3583897 B2	04-11-2004
		JP 10289723 A	27-10-1998
		US 6083638 A	04-07-2000
JP 4012462 A	17-01-1992	AUCUN	
JP 7105957 A	21-04-1995	JP 3376653 B2	10-02-2003