



- (51) Classification internationale des brevets :
G01N 21/87 (2006.01) *A44C 27/00* (2006.01)
G01N 21/64 (2006.01) *G01N 21/84* (2006.01)

- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2015/050047

- (22) Date de dépôt international :
9 janvier 2015 (09.01.2015)

- (25) Langue de dépôt : français

- (26) Langue de publication : français

- (30) Données relatives à la priorité :
1450186 10 janvier 2014 (10.01.2014) FR

- (71) Déposants : UNIVERSITE CLAUDE BERNARD
LYON I [FR/FR]; 43 Boulevard du 11 Novembre 1918, F-
69622 Villeurbanne (FR). CENTRE NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE - CNRS [FR/FR]; 3
Rue Michel Ange, F-75794 PARIS Cedex 16 (FR). MO-
NACO GEM LAB [MC/MC]; 1, Avenue Henry Dunant,
MC-98000 Monte Carlo (MC).

- (72) Inventeurs : TILLEMENT, Olivier; 305 Rue des Fours,
F-69270 Fontaines St Martin (FR). PANCZER, Gérard;
65 Rue François Peissel, F-69300 Caluire (FR). BRI-
CHART, Thomas; 37, Rue Juliette Récamier, F-69006
Lyon (FR). MARTINI, Matteo; 17, Place de l'Europe, F-

69006 Lyon (FR). CAUSSINUS, Alain; 593 Chemin de la
Crémaillère, 06240 Beausoleil (FR).

- (74) Mandataire : CABINET PLASSERAUD; 235 Cours La-
fayette, F-69006 Lyon (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, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR,
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).

[Suite sur la page suivante]

- (54) Title : METHOD FOR MARKING NACRE

- (54) Titre : PROCÉDÉ DE MARQUAGE DE LA NACRE

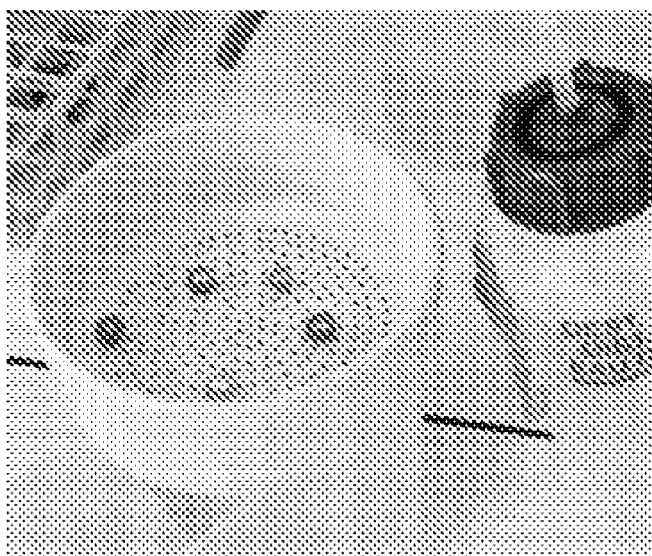


Fig. 2

(57) Abstract : The invention pertains to the field of je-
wellery, especially nacreous pearls used in jewellery.
Said invention especially relates to the development of a
method for marking and/or labelling cultured pearls. The
invention more generally relates to a method for marking
a solid comprising at least a nacre coating, said method
comprising the immersion of said solid in an aqueous
solution comprising a tracer which is photoluminescent
in the presence of said solid for a sufficient amount of
time to allow the fluorescent tracer to adhere to the nacre
coating.

(57) Abrégé : Le domaine de cette invention est celui de
la joaillerie, et en particulier des perles nacrées utilisées
en joaillerie. Cette invention concerne notamment la
mise au point d'un procédé de marquage et/ou de labelli-
sation des perles de culture. L'invention concerne plus
généralement un procédé de marquage d'un solide com-
prenant au moins un revêtement de nacre, ledit procédé
comprenant l'immersion dudit solide dans une solution
aqueuse comprenant un traceur photoluminescent en
présence dudit solide, pendant un temps suffisant pour
obtenir la fixation dudit traceur fluorescent au revête-
ment de nacre.

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

PROCEDE DE MARQUAGE DE LA NACRE

Le domaine de cette invention est celui de la joaillerie, et en particulier des perles nacrées utilisées en joaillerie. Cette invention concerne notamment la mise au point d'un procédé
5 de marquage et/ou de labellisation des perles de culture. L'invention concerne plus généralement un procédé de marquage d'un solide comprenant au moins un revêtement de nacre, ledit procédé comprenant l'immersion dudit solide dans une solution aqueuse comprenant un traceur photoluminescent en présence dudit solide, pendant un temps
suffisant pour obtenir la fixation dudit traceur fluorescent au revêtement de nacre.

10

ARRIERE PLAN TECHNOLOGIQUE

Les perles utilisées en joaillerie sont des concrétions biogènes organo-carbonatées sécrétées par le manteau des mollusques. Les perles nacrées sont produites par des
15 mollusques bivalves soit en eaux douces, soit en eaux de mer. On distingue 1) les perles fines - très rares sur le marché - formées sans aucune intervention humaine, et 2) les perles de culture produites par greffage de fragment d'épithélium externe du manteau avec ou sans implantation d'un nucléus. La production de perles de cultures concerne principalement, les perles blanches des mers du Sud (Australie, Indonésie, Philippines,
20 Birmanie) pour 35 %, les perles d'eaux douces (Chine) pour 24 %, les perles Akoya (Japon, Chine) pour 22 % et les perles de Tahiti (Polynésie française) pour 19 % [C. Tisdell and B. Poirine, Working Paper No. 143 Economics of Pearl Oyster Culture, in The Pearl Oyster: Biology and Culture, Elsevier, P. Southgate and J. Lucas (Editors) (2008) 544 p.]. Ce marché représente un montant annuel de 125 millions de dollars US.

25

En ce qui concerne les perles de cultures avec nucléus, après au moins deux années de culture, l'épaisseur de nacre produite autour du nucléus est suffisante pour permettre la récolte. Cette épaisseur de nacre est le plus souvent supérieure à 0,4 mm et en ce qui concerne les perles de Tahiti toujours supérieure à 0,8 mm (contrôle par radiographie X).
30 Les perles peuvent dès lors être commercialisées.

Cependant, de nombreux traitements le plus souvent non déclarés sont pratiqués en particulier sur les perles d'eaux douces : teintures minérales (ex. le nitrate d'argent AgNO_3 rend les perles noires ou grises) ou organiques, irradiation X ou gamma (rend les perles
35 noires ou grises), traitements thermiques (perles dites dorées) ou encore blanchiment. De plus, des traitements mécaniques sont pratiqués pour augmenter le lustre en diminuant les irrégularités de surface ou même pour améliorer la sphéricité.

Le marquage et la labélisation des perles sont donc des voies très recherchées pour assurer la confiance de la clientèle quant à l'origine et l'absence de traitement de ce produit naturel de luxe. Le marché de la joaillerie de la perle étant estimé à 5 milliards de dollars (10 % du marché mondial de la joaillerie), qu'une très forte concurrence est présente entre les
5 différents pays producteurs (Japon, Australie, Polynésie française, Chine) et enfin, que des procédés de remise en forme, de coloration, de blanchiment ou même d'imitation se développent, il est d'un intérêt économique et stratégique extrême 1) de pouvoir contrôler et garantir l'origine géographique, 2) de contrôler et garantir une qualité basée sur les critères commerciaux (couleur, orient, lustre, formes, dimensions) et 3) d'éviter toute
10 fraude à la qualité, contrefaçon ou traitement (coloration artificielle par agents chimiques, polissage...).

Parmi les procédés de marquage en cours ou envisagés, on trouve dans l'état de la technique, la gravure laser [EP 0749799 A2 (1996)], ou par déposition de matière en phase
15 gazeuse [EP 0 897 021 A] et le marquage du nucléus avant greffage [WO 2005015986 A2]. Les perles nacrées étant des objets fragiles, de luxe et dont l'aspect extérieur constitue le critère principal de qualité, des actions à la surface comme la gravure laser sont difficile, et oblige de plus un marquage individuel délicat, long et cher. Il est également nécessaire de ne pas modifier l'aspect optique extérieur (orient et couleur) critère sur lequel est
20 partiellement basée la valeur d'une perle. Quant au marquage du nucléus avant greffage (soit par un marqueur opaque aux rayons X, soit par un marqueur chimique autre), bien qu'infalsifiable et permanent puisque sous la couche nacrée, ce procédé implique également un marquage individuel long, complexe et coûteux. En outre, il nécessite de marquer un grand nombre de nucléus dont les perles implantées ne sont pas garanties de
25 présenter les critères de qualité finaux requis, il implique d'introduire un agent chimique (ex. peinture métallique) dans l'huitre perlière au contact de l'eau de mer, et enfin il ne permet pas de mettre en évidence un éventuel traitement postérieur de la perle finale modifiant sa couleur ou sa forme.

30 **PROBLEME TECHNIQUE ET OBJECTIFS A ATTEINDRE**

Dans ce contexte, la présente invention vise à satisfaire au moins l'un des objectifs suivants:

- 35 - proposer un nouveau procédé de marquage des perles, qui soit simple à mettre en œuvre et économique ;
- proposer un procédé de marquage qui n'altère pas l'apparence et la qualité des perles et qui soit persistant dans le temps ;

- remédier aux inconvénients des procédés de marquage de l'art antérieur, en particulier qui permettent un marquage sur le produit fini;
- proposer un procédé de marquage qui puisse être mis en œuvre sur une multitude de perles simultanément;
- 5 - proposer un procédé de marquage qui permette un codage d'informations ;
- proposer un marquage qui permet de mettre en évidence d'éventuels traitements postérieurs modifiant sa couleur ou sa forme,
- proposer des perles marquées, identifiant leur qualité et/ou leur origine géographique (traçage) et des moyens de lecture du marquage de ces perles, facile
- 10 à mettre en œuvre.

BREVE DESCRIPTION DE L'INVENTION

Ces objectifs, parmi d'autres, sont atteints par l'invention qui concerne en premier lieu un

15 procédé de marquage d'un solide comprenant au moins un revêtement de nacre, ledit procédé comprenant l'immersion dudit solide dans une solution aqueuse comprenant un traceur photoluminescent en présence dudit solide, pendant un temps suffisant pour obtenir la fixation dudit traceur photoluminescent au revêtement de nacre.

20 Dans un mode de réalisation préféré, ledit solide est une perle nacrée, par exemple une perle de culture, de préférence produite par une huître perlière, par exemple de l'espèce *Pinctada margaritifera*.

Dans un mode de réalisation spécifique, une pluralité de solides est immergée

25 simultanément dans un même bain de ladite solution aqueuse, par exemple au moins cent perles de culture.

Ledit traceur est incorporé de préférence sur la couche superficielle du revêtement nacré sur une épaisseur n'excédant pas 20 μm , de préférence au plus 10 μm .

30 Dans un mode de réalisation préféré, ledit traceur photoluminescent est choisi parmi ceux détectables par fluorescence en temps résolu en présence de nacre. Typiquement, il peut s'agir d'un ion de terres rares, par exemple, un lanthanide. Parmi les lanthanides, ledit traceur peut être choisi parmi Gd, Dy, Lu, Yb, Sm, Ho, Eu, Tb, Nd, Er, ou leurs mélanges,

35 par exemple une combinaison de Gd et Eu.

Dans un mode de réalisation particulier, ladite solution aqueuse comprend une combinaison d'au moins deux traceurs photoluminescents, qui peuvent être présents dans une même concentration ou dans des concentrations différentes.

- 5 L'invention porte naturellement sur le solide comprenant un revêtement de nacre marqué selon le procédé de marquage de l'invention. Ainsi, l'invention porte en particulier sur une perle nacrée comprenant au moins un traceur ou une combinaison de traceurs photoluminescents sur la couche superficielle de la couche nacrée, par exemple sur une épaisseur d'au plus 20 μm de ladite couche superficielle, de préférence d'au plus 10 μm ,
10 ledit traceur photoluminescent étant détectable vis-à-vis de la photoluminescence naturelle de ladite perle nacrée.

- Ladite perle nacrée selon l'invention, comprend en particulier un traceur photoluminescent qui peut être choisi parmi un ion de terres rares, de préférence un lanthanide, par exemple
15 le gadolinium, l'euprium ou leurs mélanges.

- L'invention porte également sur un procédé d'identification d'un solide marqué selon l'invention ou d'une perle nacrée selon l'invention, caractérisée en ce qu'il comprend la détection par fluorescence en temps résolu du ou des traceurs photoluminescents.
20

- Dans un mode de réalisation préféré, le procédé d'identification selon l'invention, est caractérisé en ce qu'il comprend en outre la détection des quantités absolues ou relatives d'une combinaison de traceurs photoluminescents.

- 25 Un autre aspect de l'invention concerne les moyens de détection appropriés pour la mise en œuvre du procédé d'identification tel que défini ci-dessus.

- Ces moyens de détection peuvent comprendre par exemple un détecteur par fluorescence en temps résolu et des moyens d'analyse du signal afin d'identifier la présence du ou des
30 traceurs photoluminescents dans le solide marqué ou la perle nacrée.

- L'invention concerne également l'utilisation de moyens de détection ci-dessus, pour le traçage et/ou l'identification de l'origine de production et/ou de la qualité d'une perle nacrée.
35

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

Procédé de marquage d'un solide comprenant au moins un revêtement de nacre

- 5 Le procédé de marquage selon l'invention utilise judicieusement la structure particulière de la nacre, une matrice hybride organominérale pour y fixer des éléments photoluminescents, détectables par la suite par des moyens appropriés.

Ainsi, dans un premier aspect l'invention porte sur un procédé de marquage d'un solide
10 comprenant au moins un revêtement de nacre, ledit procédé comprenant l'immersion dudit solide dans une solution aqueuse comprenant un traceur photoluminescent en présence dudit solide, pendant un temps suffisant pour obtenir la fixation dudit traceur photoluminescent au sein du revêtement de nacre.

15 Le solide comprenant un revêtement de nacre

Le procédé de marquage est applicable sur tout solide dès lors qu'il présente une couche externe ou un revêtement de nacre.

- 20 La nacre est le revêtement intérieur de certaines coquilles de mollusque, composé de cristaux d'aragonite et de conchyoline, aux reflets irisés. C'est un produit utilisé pour la décoration, la marqueterie, la confection de bijoux ou de boutons. La nacre est formée plus précisément par la superposition régulière de couches de conchyoline, de cristaux d'aragonite ainsi que de traces d'eau et de divers ions dont la disposition particulière
25 provoque une interférence des radiations lumineuses lui donnant son aspect irisé. Substance organique, la conchyoline est présente en très petite quantité dans la nacre (environ 4 à 6 %) et déterminent sa structuration en servant de « ciment » aux cristaux d'aragonite (qui représentent 90 % de la nacre). La nacre est ainsi constituée de petits cristaux empilés d'aragonite de 500 nm d'épaisseur, séparés par une couche très fine
30 (environ 50 nm) de protéine qui assure la ténacité de l'ensemble.

La couche ou revêtement de nacre sur le solide à marquer selon le procédé de l'invention est de préférence d'une épaisseur d'au moins 20 µm, voire au moins 100 µm, par exemple au moins 500 µm. Le solide est de préférence sphérique, d'un diamètre moyen de
35 préférence compris entre 1 et 20 mm, en général entre 2 et 12 mm.

Une application plus particulièrement préférée du procédé de marquage selon l'invention concerne le marquage des perles nacrées. Le procédé de marquage est approprié pour tout type de perles, qu'il s'agisse de perles fines naturelles ou de perles de culture. Dans un mode de réalisation spécifique, le procédé de marquage est effectué sur une perle de culture, produite par une huître perlière, par exemple de l'espèce *Pinctada margaritifera*, et notamment l'huître *Pinctada margaritifera* var. *Cumingi* qui vit en Polynésie Française et qui permet la production de perles de Tahiti.

Le procédé est simple à mettre en œuvre : il consiste à immerger le solide comprenant le revêtement de nacre dans une solution aqueuse comprenant au moins un traceur photoluminescent, pendant un temps suffisant pour obtenir la fixation dudit traceur photoluminescent au revêtement de nacre.

Par « fixation », on entend une fixation du traceur au solide stable dans le temps. Dans un mode préféré, applicable aux perles nacrées, la fixation du traceur photoluminescent résiste en particulier à différents types de lavages et/ou traitements de la perle nacrée (comme décrits en exemples), comme le lavage doux à la javel, au savon, à la sueur, à l'eau et à l'alcool. L'association peut résister également au frottement naturel de la peau ou du textile. En revanche, de préférence, la fixation du traceur ne résiste pas à un polissage par abrasion mécanique, affectant la couche superficielle de la perle nacrée.

Un des avantages du procédé selon l'invention est qu'il permet de marquer simultanément un grand nombre de solides, par exemple un grand nombre de perles nacrées. Pour ce faire, une pluralité de solides, par exemple au moins 100 perles nacrées, ou plusieurs centaines de perles nacrées sont immergées dans un même bain d'une solution contenant le(s) traceur(s) photoluminescent(s) utilisé(s) pour leur marquage.

De préférence, les conditions de mise en contact du traceur photoluminescent avec la nacre sont telles que ledit traceur est fixé sur la couche superficielle du revêtement nacré sur une épaisseur n'excédant pas 20 μm , de préférence au plus 10 μm . En d'autres termes, ledit traceur reste sur la couche superficielle du revêtement nacré. Appliqué au marquage des perles, le marquage ne résiste alors pas à une abrasion mécanique (polissage) de la perle qui supprime en général une couche superficielle d'au moins 10 μm et le procédé de marquage permet ainsi de garantir que les perles n'ont pas été polies.

Le traceur photoluminescent

Le choix du traceur photoluminescent est libre, mais guidé d'une part par les propriétés
5 d'adsorption ou de pénétration pour sa fixation au revêtement de nacre et d'autre part par
ses propriétés de photoluminescence pour sa détection.

Par « traceur photoluminescent », on entend tout élément, petite molécule, macro-
molécule, complexe métallique ou organométallique, ou composition, permettant d'émettre
10 un signal photoluminescent seul, ou en association avec un constituant naturel de la nacre.
Le signal photoluminescent émis par le traceur après fixation sur la couche superficielle de
la nacre doit être détectable par rapport au signal naturel photoluminescent éventuellement
émis par la nacre dudit solide, par exemple, la perle.

15 Par « détectable », on entend pouvoir identifier leur présence ou non dans le solide (par
exemple la perle) au-delà d'une certaine concentration et même si possible quantifier leur
concentration dès lors qu'elles sont présentes dans le milieu.

Au sens de l'invention, le « traceur photoluminescent » possède la propriété d'absorber de
20 l'énergie lumineuse (lumière d'excitation) et de la restituer lentement sous forme de
lumière fluorescente ou phosphorescente (lumière d'émission) dans un délai de préférence
supérieur à 100 ns, et de façon préférée, supérieur à 1 μ s.

Parmi les traceurs photoluminescents utilisables, on peut choisir par exemple ceux
25 détectables par fluorescence en temps résolu en présence de nacre. Ces traceurs
photoluminescents peuvent être choisis parmi les semi-conducteurs, les oxydes, les
fluorures ou les vanadates de terres rares, les molécules photoluminescentes organiques
(par exemple la tétracycline ou la calcéïne), les ions de métaux de transition, les ions de
terres rares liés ou non à des molécules complexantes et/ou à des molécules permettant
30 d'améliorer leur absorption et leurs mélanges et/ou alliages.

Typiquement, il peut s'agir d'ions de terres rares, par exemple, des lanthanides.

Dans un mode de réalisation spécifique, ledit traceur photoluminescent est un lanthanide
35 choisi parmi Gd, Dy, Lu, Yb, Sm, Ho, Eu, Tb, Nd, Er, ou leurs mélanges, par exemple une
combinaison de gadolinium et europium.

La solution de marquage.

Pour la mise en œuvre du procédé de marquage, un ou plusieurs traceurs photoluminescents sont immergés dans une solution de marquage. La solution de
5 marquage comprend au moins un traceur photoluminescent, ou une combinaison d'au moins deux traceurs photoluminescents, avec des concentrations identiques ou différentes.

Le produit ainsi marqué, par exemple, la perle ainsi marquée, émettra un signal spécifique, dépendant du type de traceur photoluminescent utilisé, de sa concentration dans la solution
10 aqueuse, et du temps d'immersion dans la solution aqueuse. Cette signature spécifique peut être utilisée par exemple pour coder certaines informations liées à la perle, notamment sa qualité et/ou son origine géographique.

Le pH de la solution est adapté pour favoriser le marquage et éviter la dégradation du
15 produit à marquer, par exemple les perles nacrées. Dans un mode de réalisation particulier, notamment en présence de lanthanides, on choisira un pH compris entre 5 et 6.

Dans un mode de réalisation spécifique, ladite solution de marquage comprend une
20 combinaison de lanthanides distincts.

Les métaux de la série des lanthanides comprennent les éléments de numéros atomiques de 57 (lanthane) à 71 (lutécium). Par exemple, dans un mode de réalisation préféré, on utilisera à titre de traceur photoluminescent pour le procédé de marquage selon l'invention, un lanthanide choisi parmi Gd, Dy, Lu, Yb, Sm, Ho, Eu, Tb, Nd, Er, ou leurs mélanges, par
25 exemple au moins Gd et Eu.

Dans un autre mode de réalisation spécifique, ladite solution de marquage comprend les traceurs photoluminescents suivants: Gd^{3+}/Eu^{2+} , Gd^{3+}/Eu^{3+} , Mn^{2+}/Eu^{3+} , Mn^{2+}/Pb^{2+} , Sm^{2+}/Fe^{3+} .
30

Dans un mode de réalisation plus particulier, ladite solution de marquage comprend une combinaison de lanthanides choisie parmi : Gd, Dy, Sm, Eu, Tb, Nd, Er, par exemple une combinaison de Tb et Eu.

35 Les concentrations de ces lanthanides sont par exemple comprises entre 10^{-5} et 10^{-2} M dans ladite solution de marquage.

Les lanthanides peuvent être associés à des molécules complexantes ou chélatantes soit présentes naturellement dans la nacre, soit ajoutées à la solution de marquage.

Par « molécules complexantes » ou « agent chélatant », on entend toute molécule capable
5 de former avec un agent métallique, un complexe comprenant au moins deux liaisons de coordination.

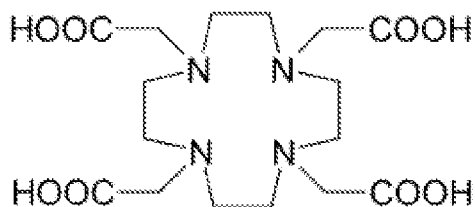
Dans un mode de réalisation préféré, on choisira un agent complexant ayant une
coordinance d'au moins 6, par exemple au moins 8, et une constante de dissociation du
10 complexe, pK_d , supérieure à 10 et de préférence supérieur à 15, avec un lanthanide.

Au sens de l'invention, par constante de dissociation pK_d , on entend la mesure de
l'équilibre entre les ions à l'état complexé par les ligands et ceux libres dissociés dans le
solvant. Précisément, c'est moins le logarithme en base 10 du produit de dissociation ($-\log(K_d)$), défini comme la constante d'équilibre de la réaction qui traduit le passage de
15 l'état complexés à l'état ionique.

De tels agents complexants sont de préférence des molécules chélatantes polydentates
choisies parmi les familles de molécules de type polyamines, polyacides carboxyliques et
20 possédant un nombre de site potentiel de coordination élevée de préférence supérieur à 6,
comme certains macrocycles.

Dans un mode de réalisation plus préféré, on choisira le DOTA, ou acide 1,4,7,10-
tétraazacyclododécane-1,4,7,10-tétraacétique, de formule suivante :

25



ou l'un de ses dérivés, en particulier comprenant un cycle aromatique

30 Lorsque le marquage est effectué avec un mélange de traceurs photoluminescents, chaque
type de traceurs photoluminescents est de préférence caractérisé par l'émission d'un ou
plusieurs signaux de photoluminescence spécifique, par exemple de longueurs d'ondes
d'émission et/ou d'excitation différentes.

Des exemples de mise en œuvre du procédé de marquage sont décrits ci-après, sans être limitatifs.

5 Solide marqué tel qu'obtenu après mise en œuvre du procédé de marquage

Les produits obtenus après mise en œuvre du procédé de marquage selon l'invention sont caractérisés par la présence de traceurs photoluminescents, d'origine non naturelle, fixé sur leur revêtement de nacre. L'invention vise donc de tels produits et notamment, les perles
10 nacrées, marquées au moyen du procédé de marquage décrit ci-dessus.

L'invention porte ainsi sur une perle nacrée, par exemple une perle de culture, comprenant au moins un traceur ou une combinaison de traceurs photoluminescents sur la couche superficielle de la couche nacrée, par exemple sur une épaisseur d'au plus 20 μm de
15 ladite couche superficielle, de préférence d'au plus 10 μm , ledit traceur photoluminescent étant détectable vis-à-vis de la photoluminescence naturelle de ladite perle nacrée.

Ladite perle selon l'invention, comprend en particulier un traceur photoluminescent qui peut être choisi parmi un ion de terres rares, de préférence un lanthanide, par exemple le
20 gadolinium, l'euporium ou leurs mélanges.

La présence du traceur photoluminescent est en principe uniforme sur la couche superficielle de nacre de la perle. De préférence, elle peut être éliminée aisément par polissage.

25

Dans un mode préféré, la perle comprend moins d'1 ppm de traceur photoluminescent.

Procédé d'identification d'un produit marqué

30 L'invention porte également sur un procédé d'identification d'un solide marqué selon le procédé de marquage de l'invention ou d'une perle marquée, caractérisée en ce qu'il comprend la détection par fluorescence en temps résolu du ou des traceurs photoluminescents.

35 Le procédé de détection doit permettre d'identifier le signal photoluminescent spécifique du ou des traceur(s) utilisé(s) pour le marquage. Le procédé peut permettre de détecter la

présence d'une combinaison de traceurs photoluminescents présents sur le solide marqué et/ou la perle, et le cas échéant, leurs quantités absolues ou relatives.

Le procédé consiste notamment à

- 5 a) émettre une lumière pulsée sur le solide marqué, par exemple la perle, (de préférence dans l'UV) par exemple avec une fréquence inférieure à 1 kHz,
- b) détecter la lumière émise par le solide marqué, par exemple la perle, après au moins 100 nanoseconde, de préférence après au moins 1 microseconde après la fin du pulse d'excitation,
- 10 c) trier les longueurs d'onde ou sélectionner les longueurs d'onde attendues en fonction du ou des traceurs photoluminescents susceptibles d'être fixés sur le solide,
- d) détecter la lumière spécifique du ou des traceurs photoluminescents susceptibles d'être fixés sur le solide
- 15 e) éventuellement, mesurer également l'intensité du signal pour en déduire la concentration absolue ou relative de chaque traceur dans le solide marqué, par exemple, la perle.

20 L'invention repose sur l'utilisation de traceurs photoluminescents capables d'émettre (seuls ou en combinaison avec d'autres éléments) un signal après au moins 100 ns, de préférence au moins 1 μ s après la fin du pulse d'excitation. La collecte de la lumière après au moins 100 ns, de préférence au moins 1 μ s après la fin du pulse d'excitation, permet ainsi de discriminer entre la lumière naturellement émise par la nacre et les traceurs photoluminescents fixés sur la couche superficielle de la nacre.

25 L'invention vise donc également un dispositif comprenant les moyens de détection appropriés pour la mise en œuvre du procédé d'identification du solide marqué, ou d'une perle selon l'invention.

30 Ce dispositif comprend par exemple

- un dispositif émetteur permettant d'envoyer de la lumière pulsée sur le solide marqué, par exemple la perle, (de préférence dans l'UV) par exemple avec une fréquence inférieure à 1 kHz,
- un dispositif récepteur permettant de détecter la lumière émise par le solide marqué,
- 35 par exemple la perle,

- un réceptacle ou support pour positionner le solide marqué, par exemple une perle, ledit solide étant positionné de préférence à un angle inférieur à 90° entre la source d'excitation, le solide et le détecteur,
- un dispositif de tri en longueur d'onde ou de sélection pour identifier la lumière émise d'intérêt (par exemple par filtres, par monochromateur (type Czerny-Turner ou autre) ou par réseau),
- le cas échéant une interface indiquant le résultat de la détection, par exemple, « positif » ou « négatif ».

- 10 Un tel dispositif est de préférence portable et/ou ergonomique, de façon par exemple à pouvoir être utilisé par un non spécialiste, par exemple un douanier ou un bijoutier.

- Le procédé d'identification et les dispositifs selon l'invention peuvent être utilisés avantageusement pour identifier par exemple l'origine de production et/ou la qualité d'un produit marqué par le procédé de marquage de l'invention, par exemple, une perle nacrée.
- 15

- A titre d'exemple, l'invention pourrait être mise en œuvre pour certifier l'origine géographique et/ou la qualité des perles de culture, par exemple des perles de culture de Polynésie française. Une combinaison spécifique de traceurs photoluminescents est utilisée pour coder l'origine géographique et/ou la qualité de la perle nacrée. L'invention fournit donc à la fois le procédé de marquage pour le traçage et/ou l'identification de l'origine de production et/ou de la qualité de la perle nacrée, et également le dispositif permettant de vérifier/certifier l'origine géographique et/ou la qualité d'une perle par l'identification de la présence des traceurs spécifiques.
- 20

- 25 D'autres applications pourraient être envisagées et les exemples ci-après ne sont pas limitatifs.

EXEMPLES.

- 30 **Description des figures**

La figure 1 montre des perles immergées simultanément dans la solution de marquage pendant le temps requis

- 35 La figure 2 montre la phase de rinçage des perles marquées

La figure 3 montre le dispositif porte-échantillon pour la détection de laboratoire du marquage individuel d'une perle

Exemple 1. Procédé de marquage de perle de culture par des ions manganèse Mn^{2+} .

- 5 On prépare une solution de marquage concentrée d'ions manganèse de façon à obtenir une concentration de 50 g/l de $MgCl_2$. La solution de marquage concentrée du composé simple au manganèse est diluée à l'eau distillée selon les proportions nécessaires, par exemple pour obtenir une concentration finale en ions manganèse de 0,1 g/l. Les perles d'un même lot sont immergées simultanément dans la solution diluée de marquage au manganèse
- 10 pendant un temps pouvant aller de 1 à 5 heures (en fonction de la solution de marquage et de la dimension des perles). Pendant ce temps une agitation douce est entretenue. Le pH est maintenu à la valeur requise, par exemple environ 5,5. Au bout du temps requis, l'ensemble des perles est rincé à l'eau distillée. Après séchage sous air sec, le processus de marquage est terminé et le lot de perles est marqué.

15

Exemple 2 : Procédé de marquage de perle de culture par des ions samarium Sm^{2+}

- On prépare une solution de marquage concentrée d'ions samarium Sm^{2+} de façon à obtenir une concentration de 100 g/l de $SmCl_2$. La solution de marquage concentrée du composé simple au samarium est diluée à l'eau distillée selon les proportions nécessaires, par
- 20 exemple pour obtenir une concentration finale en ions samarium de 0,1 g/l. Les perles d'un même lot sont immergées simultanément dans la solution diluée de marquage au samarium pendant un temps pouvant aller de 1 à 5 heures (en fonction de la solution de marquage et de la dimension des perles). Pendant ce temps une agitation douce est entretenue. Le pH est maintenu à la valeur requise, par exemple environ 5,5. Au bout du temps requis,
- 25 l'ensemble des perles est rincé à l'eau distillée. Après séchage sous air sec, le processus de marquage est terminé et le lot de perles est marqué.

Exemple 3 : Procédé de marquage de perle de culture par une association d'ions terres-rares europium Eu^{3+} /samarium Sm^{3+}

- 30 On prépare une solution de marquage concentrée mixte d'ions europium Eu^{2+} /samarium Sm^{2+} de façon à obtenir une concentration de 50 g/l de $SmCl_2$ et 50 g/l de $EuCl_2$. La solution de marquage concentrée du composé mixte samarium/europium est diluée à l'eau distillée selon les proportions nécessaires, par exemple pour obtenir une concentration

finale en ions samarium de 0,1 g/l. Les perles d'un même lot sont immergées simultanément dans la solution diluée de marquage au samarium/europium pendant un temps pouvant aller de 1 à 5 heures (en fonction de la solution de marquage et de la dimension des perles). Pendant ce temps une agitation douce entretenue. Le pH est
5 maintenu à la valeur requise. Au bout du temps requis, l'ensemble des perles est rincé à l'eau distillée. Après séchage sous air sec, le processus de marquage est terminé et le lot de perles est marqué.

Exemple 4 : Procédé d'identification de perle marqué

10 La perle dont le marquage doit être déterminé est placée sur un porte-échantillon adapté de façon à ce que l'émission générée par faisceau lumineux incident frappant la perle puisse être reçu par le détecteur. L'émission est analysée spectralement à l'aide d'un spectrofluorimètre. L'appareil est réglé selon les conditions requises avec une fréquence de répétition de 100 Hz. La fente d'excitation est réglée sur 20 nm et la fente d'émission est
15 réglée sur 10 nm afin d'obtenir une résolution spectrale suffisante. L'analyse est ensuite lancée à l'aide du logiciel contrôlant le spectrofluorimètre. Une interface informatique dédiée analyse le signal émis et génère une réponse simple pouvant rendre compte si la perle a été marquée ou non et si le marquage correspond à une gamme de qualité, une provenance, ou autre critère défini au préalable.

20

Exemple 5 : Essais de lavage sur les perles après marquage

Il a été démontré que le procédé de marquage est résistant à différents types de lavage, comme le lavage doux à la javel, à l'eau savonneuse, à la sueur, à l'eau et à l'alcool. Il est résistant au frottement naturel sur la peau ou du textile mais pas à un polissage (abrasion
25 mécanique). La tenue simple dans le temps ou suite à un lavage continue à l'eau pendant plusieurs jours, par exemple 30 jours, a démontré qu'aucune modification du signal ne s'opérait. Un vieillissement à l'alcool à 45° pendant 48h ne provoque pas de modification significative du signal. Un lavage à l'eau savonneuse (5% de détergent) pendant 48h à température ambiante ne provoque aucune modification du signal de même qu'un lavage
30 en système automatisé type lave-vaisselle (cycle 2 h à 45° C). Le vieillissement dans une solution à 0,1 % en chlore actif (eau de javel) ou de sueur à raison de 1 ml/ct pendant 48 h

à température ambiante induit une légère dégradation du signal qui reste cependant détectable. Une dégradation de la perle est sans doute responsable de cette baisse du signal. Ces tests en conditions extrêmes pour des perles de culture confirment la très bonne tenue du marquage après vieillissements chimiques et physiques normaux.

REVENDICATIONS

1. Procédé de marquage d'un solide comprenant au moins un revêtement de nacre, ledit procédé comprenant l'immersion dudit solide dans une solution aqueuse comprenant
5 un traceur photoluminescent en présence dudit solide, pendant un temps suffisant pour obtenir la fixation dudit traceur photoluminescent au revêtement de nacre.
2. Procédé de marquage selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit solide est une
10 perle nacrée, de préférence une perle de culture produite par une huitre perlière, par exemple de l'espèce *Pinctada margaritifera*.
3. Procédé de marquage selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'une pluralité
15 de solides est immergé simultanément dans un même bain de ladite solution aqueuse, par exemple au moins cent perles nacrées.
4. Procédé de marquage selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce
que ledit traceur est incorporé sur une couche superficielle du revêtement nacré d'une
épaisseur d'au plus 20 μm , de préférence au plus 10 μm .
- 20 5. Procédé de marquage selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce
que ledit traceur photoluminescent est choisi parmi ceux détectables par fluorescence
en temps résolu en présence de nacre.
6. Procédé de marquage selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce
25 que ledit traceur photoluminescent est un ion de terres rares, par exemple, un
lanthanide.
7. Procédé de marquage selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce
que ladite solution aqueuse comprend une combinaison d'au moins deux traceurs
30 photoluminescents.
8. Procédé de marquage selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce
que ledit traceur photoluminescent est un lanthanide choisi parmi Gd, Dy, Lu, Yb, Sm,

Ho, Eu, Tb, Nd, Er ou leurs mélanges, par exemple une combinaison de terbium et europium.

- 5 **9.** Procédé de marquage selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel ladite solution aqueuse comprend une combinaison d'au moins deux traceurs photoluminescents à des concentrations différentes.
- 10 **10.** Solide comprenant un revêtement de nacre marqué selon le procédé de marquage de l'une quelconque des revendications 1 à 9.
- 15 **11.** Perle nacrée, comprenant au moins un traceur ou une combinaison de traceurs photoluminescents dans une couche superficielle de la couche nacrée, ladite couche superficielle contenant le traceur n'excédant pas 20 μm d'épaisseur, de préférence au plus 10 μm , ledit traceur photoluminescent étant détectable vis-à-vis de la photoluminescence naturelle émise par ladite perle nacrée.
- 20 **12.** Perle nacrée selon la revendication 11, caractérisée en ce que ledit traceur photoluminescent est un ion de terres rares, de préférence un lanthanide, par exemple le gadolinium, l'euporium ou leurs mélanges.
- 25 **13.** Procédé d'identification d'un solide marqué selon la revendication 10 ou d'une perle nacrée selon l'une quelconque des revendications 11 ou 12, caractérisé en ce qu'il comprend la détection par fluorescence en temps résolu du ou des traceurs photoluminescents.
- 30 **14.** Procédé d'identification selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'il comprend en outre la détection des quantités absolues ou relatives d'une combinaison de traceurs photoluminescents.
- 35 **15.** Moyen de détection approprié pour la mise en œuvre du procédé selon la revendication 13 ou 14.
- 16.** Moyen de détection selon la revendication 15, comprenant un détecteur par fluorescence en temps résolu et des moyens d'analyse du signal afin d'identifier la présence du ou des traceurs photoluminescents dans le solide marqué ou la perle nacrée.

17. Utilisation de moyens selon la revendication 15 ou 16, pour le traçage et/ou l'identification de l'origine de production et/ou de la qualité d'une perle nacrée, par exemple une perle de culture produite par une huître perlière.

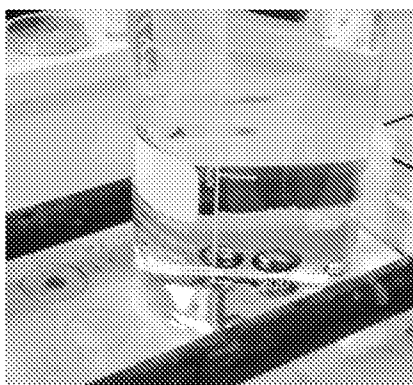


Fig. 1



Fig. 2



Fig. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2015/050047

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. G01N21/87 G01N21/64 A44C27/00
ADD. G01N21/84

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)

G01N A44C

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 0 749 799 A2 (WINSTON HARRY SA [CH]) 27 December 1996 (1996-12-27) cited in the application column 9, line 4 - line 32 figure 1	1,10,13
A	----- US 2004/112087 A1 (BISHOP JOHN L [US]) 17 June 2004 (2004-06-17) paragraph [0011] - paragraph [0013] paragraphs [0022], [0025], [0026], [0029] paragraphs [0036], [0037] -----	1,10,13, 15-17
A	EP 0 897 021 A1 (GEMMINDUSTRIA GAIA FERRANDO S [IT]) 17 February 1999 (1999-02-17) cited in the application paragraph [0014] - paragraph [0020] ----- -/-	1,10,11, 13



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

16 March 2015

Date of mailing of the international search report

23/03/2015

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

Verdoodt, Erik

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2015/050047

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2005/178841 A1 (JONES GUILFORD II [US] ET AL) 18 August 2005 (2005-08-18) figures 5,7 paragraphs [0043], [0047], [0050] paragraph [0061] - paragraph [0062] paragraph [0069] - paragraph [0071] claims 1,7 -----	15,16
A	US 6 402 986 B1 (JONES II GUILFORD [US] ET AL) 11 June 2002 (2002-06-11) column 2, line 1 - line 23 column 2, line 41 - line 48 column 8, line 14 - line 16 -----	1,5-10, 13
A	JP H09 313223 A (NISHIMURA KOICHI) 9 December 1997 (1997-12-09) abstract; figure 1 -----	3
A	WO 2005/015986 A2 (COLOMBANI JEAN-MARIE [FR]) 24 February 2005 (2005-02-24) cited in the application claim 1 -----	1,2,10, 11,13
A	WO 2011/076874 A1 (TOTAL SA [FR]; COMMARIEU ANNIE [FR]; AUBERTIN FABRICE [FR]; CROWTHER N) 30 June 2011 (2011-06-30) claims 2,8 -----	6-9,12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2015/050047

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0749799	A2	27-12-1996	AR 246700 A1 30-09-1994
		AT 150681 T 15-04-1997	
		AT 240816 T 15-06-2003	
		AU 664837 B2 07-12-1995	
		BR 9106972 A 22-02-1994	
		CA 2093216 A1 12-04-1992	
		CN 1061929 A 17-06-1992	
		DE 69125386 D1 30-04-1997	
		DE 69125386 T2 03-07-1997	
		DE 69133266 D1 26-06-2003	
		DE 69133266 T2 27-11-2003	
		DK 0552321 T3 06-10-1997	
		EP 0552321 A1 28-07-1993	
		EP 0749799 A2 27-12-1996	
		ES 2100341 T3 16-06-1997	
		FI 931627 A 08-04-1993	
		FI 980347 A 16-02-1998	
		GR 3023904 T3 30-09-1997	
		IL 99704 A 15-04-1997	
		IL 117966 A 15-04-1997	
		JP 2587762 B2 05-03-1997	
		JP H06502725 A 24-03-1994	
		MX 174029 B 14-04-1994	
		NO 922299 A 13-04-1993	
		NZ 240197 A 26-07-1994	
		RU 2102231 C1 20-01-1998	
		US 5410125 A 25-04-1995	
		US 5573684 A 12-11-1996	
		WO 9209876 A2 11-06-1992	
US 2004112087	A1	17-06-2004	NONE
EP 0897021	A1	17-02-1999	EP 0897021 A1 17-02-1999
		HK 1018174 A2 26-11-1999	
		HK 1018175 A2 26-11-1999	
		IT MI971888 A1 05-02-1999	
		JP H1192299 A 06-04-1999	
US 2005178841	A1	18-08-2005	AU 2002345586 A1 22-12-2003
			EP 1532576 A1 25-05-2005
			US 2005178841 A1 18-08-2005
			WO 03105075 A1 18-12-2003
US 6402986	B1	11-06-2002	NONE
JP H09313223	A	09-12-1997	JP 2868730 B2 10-03-1999
			JP H09313223 A 09-12-1997
WO 2005015986	A2	24-02-2005	FR 2858750 A1 18-02-2005
			WO 2005015986 A2 24-02-2005
WO 2011076874	A1	30-06-2011	AR 079702 A1 15-02-2012
			CA 2784763 A1 30-06-2011
			FR 2954796 A1 01-07-2011
			GB 2489363 A 26-09-2012
			US 2013084643 A1 04-04-2013
			WO 2011076874 A1 30-06-2011

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2015/050047

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. G01N21/87 G01N21/64 A44C27/00 ADD. G01N21/84		
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) G01N A44C		
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 0 749 799 A2 (WINSTON HARRY SA [CH]) 27 décembre 1996 (1996-12-27) cité dans la demande colonne 9, ligne 4 - ligne 32 figure 1	1,10,13
A	----- US 2004/112087 A1 (BISHOP JOHN L [US]) 17 juin 2004 (2004-06-17) alinéa [0011] - alinéa [0013] alinéas [0022], [0025], [0026], [0029] alinéas [0036], [0037]	1,10,13, 15-17
A	----- EP 0 897 021 A1 (GEMMINDUSTRIA GAIA FERRANDO S [IT]) 17 février 1999 (1999-02-17) cité dans la demande alinéa [0014] - alinéa [0020] ----- -/-	1,10,11, 13
☒ 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 16 mars 2015		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 23/03/2015
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Verdoodt, Erik

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2005/178841 A1 (JONES GUILFORD II [US] ET AL) 18 août 2005 (2005-08-18) figures 5,7 alinéas [0043], [0047], [0050] alinéa [0061] - alinéa [0062] alinéa [0069] - alinéa [0071] revendications 1,7	15,16
A	----- US 6 402 986 B1 (JONES II GUILFORD [US] ET AL) 11 juin 2002 (2002-06-11) colonne 2, ligne 1 - ligne 23 colonne 2, ligne 41 - ligne 48 colonne 8, ligne 14 - ligne 16	1,5-10, 13
A	----- JP H09 313223 A (NISHIMURA KOICHI) 9 décembre 1997 (1997-12-09) abrégé; figure 1	3
A	----- WO 2005/015986 A2 (COLOMBANI JEAN-MARIE [FR]) 24 février 2005 (2005-02-24) cité dans la demande revendication 1	1,2,10, 11,13
A	----- WO 2011/076874 A1 (TOTAL SA [FR]; COMMARIEU ANNIE [FR]; AUBERTIN FABRICE [FR]; CROWTHER N) 30 juin 2011 (2011-06-30) revendications 2,8	6-9,12

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2015/050047

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0749799	A2	27-12-1996	AR 246700 A1	30-09-1994
			AT 150681 T	15-04-1997
			AT 240816 T	15-06-2003
			AU 664837 B2	07-12-1995
			BR 9106972 A	22-02-1994
			CA 2093216 A1	12-04-1992
			CN 1061929 A	17-06-1992
			DE 69125386 D1	30-04-1997
			DE 69125386 T2	03-07-1997
			DE 69133266 D1	26-06-2003
			DE 69133266 T2	27-11-2003
			DK 0552321 T3	06-10-1997
			EP 0552321 A1	28-07-1993
			EP 0749799 A2	27-12-1996
			ES 2100341 T3	16-06-1997
			FI 931627 A	08-04-1993
			FI 980347 A	16-02-1998
			GR 3023904 T3	30-09-1997
			IL 99704 A	15-04-1997
			IL 117966 A	15-04-1997
			JP 2587762 B2	05-03-1997
			JP H06502725 A	24-03-1994
			MX 174029 B	14-04-1994
			NO 922299 A	13-04-1993
			NZ 240197 A	26-07-1994
			RU 2102231 C1	20-01-1998
			US 5410125 A	25-04-1995
			US 5573684 A	12-11-1996
			WO 9209876 A2	11-06-1992
US 2004112087	A1	17-06-2004	AUCUN	
EP 0897021	A1	17-02-1999	EP 0897021 A1	17-02-1999
			HK 1018174 A2	26-11-1999
			HK 1018175 A2	26-11-1999
			IT MI971888 A1	05-02-1999
			JP H1192299 A	06-04-1999
US 2005178841	A1	18-08-2005	AU 2002345586 A1	22-12-2003
			EP 1532576 A1	25-05-2005
			US 2005178841 A1	18-08-2005
			WO 03105075 A1	18-12-2003
US 6402986	B1	11-06-2002	AUCUN	
JP H09313223	A	09-12-1997	JP 2868730 B2	10-03-1999
			JP H09313223 A	09-12-1997
WO 2005015986	A2	24-02-2005	FR 2858750 A1	18-02-2005
			WO 2005015986 A2	24-02-2005
WO 2011076874	A1	30-06-2011	AR 079702 A1	15-02-2012
			CA 2784763 A1	30-06-2011
			FR 2954796 A1	01-07-2011
			GB 2489363 A	26-09-2012
			US 2013084643 A1	04-04-2013
			WO 2011076874 A1	30-06-2011