

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**3 015 014**

②1 N° d'enregistrement national : **13 62806**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : *F 25 J 3/02 (2013.01), F 25 B 21/00*

⑫

**DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②2 Date de dépôt : 17.12.13.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 19.06.15 Bulletin 15/25.

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 :

Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE Société anonyme — FR.

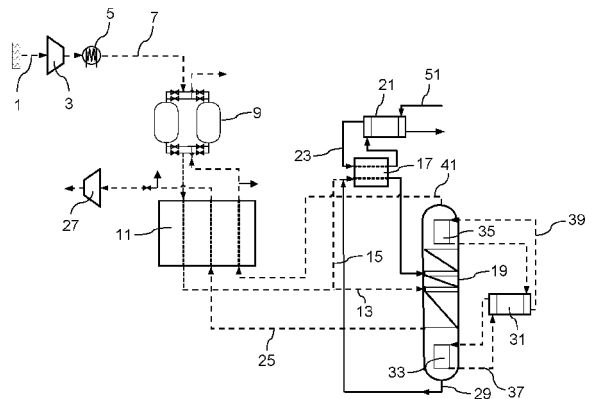
⑦2 Inventeur(s) : DAVIDIAN BENOIT.

⑦3 Titulaire(s) : L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE Société anonyme.

⑦4 Mandataire(s) : L'AIR LIQUIDE.

⑤4 APPAREIL ET PROCEDE DE SEPARATION A TEMPERATURE SUBAMBIANTE ET PROCEDE DE RECHAUFFAGE D'AU MOINS UNE PARTIE D'UN TEL APPAREIL.

⑤7 Un appareil de séparation à température cryogénique comprend des moyens pour refroidir un mélange gazeux à séparer (1, 7) à la température subambiante comprenant un premier échangeur de chaleur (11) et des moyens pour séparer le mélange refroidi en au moins deux fluides enrichis en un composant du mélange comprenant un système de colonnes comprenant au moins une colonne (19), les moyens pour refroidir le mélange gazeux comprenant une pompe à chaleur (21) utilisant l'effet magnéto-calorique entre une source froide à une première température subambiante et une source chaude (51) à une température supérieure à la première température, la pompe à chaleur étant reliée thermiquement à une première conduite et au système de colonnes, la pompe à chaleur étant utilisable pour refroidir un fluide (15) de l'appareil et en mode réversible, pour réchauffer un fluide (29) de l'appareil.



FR 3 015 014 - A1



La présente invention est relative à un appareil et à un procédé de séparation à température subambiante, voire cryogénique et à un procédé de réchauffage d'au moins une partie d'un tel appareil. La séparation peut être une séparation par distillation et/ou par déflegmation et/ou par absorption. L'équipement utilisé pour cette séparation sera appelé « colonne ». Ainsi, une colonne peut par exemple être une colonne de distillation ou d'absorption. Réduite à sa plus simple expression, elle peut être un séparateur de phases. Sinon une colonne peut également être un appareil où s'effectue une déflegmation.

En particulier elle concerne un appareil de séparation à température subambiante comprenant, un organe de réchauffement, pour réchauffer au moins ponctuellement au moins une partie de l'appareil. Ce réchauffement peut, par exemple, être réalisé dans le contexte d'un dégivrage, quand l'appareil se réchauffe depuis la température subambiante à la température ambiante pour permettre d'opérer sur un élément interne de l'appareil opérant à basse température.

Tel que décrit dans WO-A-12004241, lors d'un arrêt d'un appareil de distillation pour entretien ou dégivrage, on doit évacuer les liquides cryogéniques accumulés dans la boîte froide, que l'on retrouve essentiellement en cuve de colonnes et dans les vaporiseurs à bain, Ces liquides ne peuvent pas être rejetés tels quels à l'atmosphère.

La présente invention propose d'utiliser des matériaux magnétiques présentant un effet magnétocalorique pour apporter de la chaleur pour réchauffer au moins une partie de l'appareil de séparation à température subambiante. Les matériaux magnétiques peuvent faire partie d'un dispositif de réfrigération magnétique qui apporte des calories à l'appareil de séparation lors d'une marche du dispositif et qui apporte des frigories selon une autre marche du dispositif, cette marche pouvant correspondre au fonctionnement habituel de séparation à température subambiante de l'appareil.

La réfrigération magnétique repose sur l'utilisation de matériaux magnétiques présentant un effet magnétocalorique. Réversible, cet effet se traduit par une variation de leur température lorsqu'ils sont soumis à l'application d'un champ magnétique externe. Les plages optimales d'utilisation de ces matériaux se situent au voisinage de leur température de Curie ( $T_c$ ). En effet, plus les variations d'aimantation, et par conséquent les changements d'entropie magnétique, sont

élevés, plus les changements de leur température sont élevés. L'effet magnétocalorique est dit direct lorsque la température du matériau augmente quand il est mis dans un champ magnétique, indirect lorsqu'il se refroidit quand il est mis dans un champ magnétique. La suite de la description sera faite pour le cas direct, 5 mais la transposition au cas indirect est évidente pour l'homme de l'art. Il existe plusieurs cycles thermodynamiques basé sur ce principe.

Un cycle classique de réfrigération magnétique consiste i) à magnétiser le matériau pour en augmenter la température ii) à refroidir le matériau à champ magnétique constant pour rejeter de la chaleur iii) à démagnétiser le matériau pour le 10 refroidir et iv) à chauffer le matériau à champ magnétique constant (en général, nul) pour capter la chaleur.

Un dispositif de réfrigération magnétique met en œuvre des éléments en matériau magnétocalorique, qui génèrent de la chaleur lorsqu'ils sont magnétisés et absorbent de la chaleur lorsqu'ils sont démagnétisés. Il peut mettre en œuvre un 15 régénérateur à matériau magnétocalorique pour amplifier la différence de température entre la « source chaude » et la « source froide » : on parle alors de réfrigération magnétique active à récupération.

Il est connu d'utiliser l'effet magnétocalorique pour fournir du froid à un procédé de séparation d'air par distillation cryogénique.

20 La présente invention aborde le problème du transfert de la chaleur vers un endroit d'un appareil de séparation par distillation et/ou par déflegmation et/ou par absorption à température subambiante considéré comme une source froide depuis un autre endroit considéré comme une source chaude.

La présente invention est relative à un procédé et à un appareil de dégivrage 25 d'un appareil de séparation opérant à température subambiante, voire cryogénique.

Selon un objet de l'invention, il est prévu un appareil de séparation à température subambiante, voire cryogénique comprenant des moyens pour refroidir un mélange gazeux à séparer à la température subambiante comprenant un premier échangeur de chaleur et des moyens pour séparer le mélange refroidi en au moins 30 deux fluides enrichis en un composant du mélange comprenant un système de colonnes comprenant au moins une colonne, les moyens pour refroidir le mélange gazeux comprenant une pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique entre une source froide à une première température subambiante, voire cryogénique et une source chaude à une température supérieure à la première température, par

exemple à la température ambiante, la pompe à chaleur étant reliée thermiquement à une première conduite et au système de colonnes, la pompe à chaleur étant reliée de sorte qu'elle puisse refroidir un fluide de l'appareil et en mode réversible, réchauffer un/le fluide de l'appareil.

5

Selon d'autres objets facultatifs de l'invention, l'appareil comprend :

- des moyens pour envoyer un débit variable du mélange à un deuxième échangeur de chaleur reliée thermiquement à la pompe à chaleur à travers la première conduite et une deuxième conduite pour envoyer le mélange refroidi ou réchauffé dans le deuxième échangeur de chaleur à la colonne et/ou au système de colonnes.

- des moyens pour envoyer au moins un fluide provenant de la colonne au deuxième échangeur de chaleur à travers la première conduite.

De préférence les moyens pour envoyer au moins un fluide provenant de la colonne/du système de colonnes au deuxième échangeur traversent le premier échangeur de chaleur en amont du deuxième échangeur.

Eventuellement au moins un passage du premier échangeur de chaleur est relié à une conduite d'amenée de mélange gazeux à séparer et à une conduite d'amenée de fluide provenant de la colonne/ du système de colonnes.

Selon un autre objet de l'invention, il est prévu un procédé de réchauffage d'au moins une partie d'un appareil tel que décrit ci-dessus.

Selon d'autres aspects facultatifs :

- un fluide du procédé se réchauffe par échange de chaleur avec la pompe à chaleur et sert à réchauffer le système de colonne et/ou un échangeur de chaleur de l'appareil.

- un liquide soutiré de la colonne ou du système de colonnes se réchauffe, voire se vaporise, par échange de chaleur avec la pompe à chaleur et est renvoyé à la colonne/au système de colonnes.

- au moins une partie du mélange à séparer est réchauffée avec la pompe à chaleur et est envoyée au système de colonnes.

- l'arrivée de fluide réchauffé par la pompe à chaleur dans la colonne permet de vaporiser du liquide dans la colonne.

Selon un autre objet de l'invention, il est prévu un procédé de séparation à température subambiante, voire cryogénique dans lequel

5 i) selon une première marche, constituant une marche nominale, on refroidit un mélange gazeux à séparer à la température subambiante comprenant un premier échangeur de chaleur et on sépare le mélange refroidi en au moins deux fluides enrichis en un composant du mélange comprenant un système de colonnes comprenant au moins une colonne, le refroidissement d'un fluide du procédé, par exemple le mélange gazeux, étant effectué au moins en partie par une pompe à chaleur utilisant l'effet magnéto-calorique entre une source froide à une première 10 température subambiante, voire cryogénique et une source chaude à une température supérieure à la première température, par exemple à la température ambiante, la pompe à chaleur étant reliée thermiquement à une première conduite et au système de colonnes et

15 ii) selon une deuxième marche, pouvant correspondre à un arrêt de l'appareil, la pompe à chaleur étant utilisée pour réchauffer un/le fluide de l'appareil, éventuellement selon un procédé tel que décrit ci-dessus.

Il est envisageable par exemple que la pompe à chaleur sert pendant la première marche à refroidir un fluide du procédé autre que le mélange gazeux, par exemple un fluide à liquéfier ou à sous-refroidir.

20 L'invention peut concerner également tout dispositif ou procédé alternatif comprenant toute combinaison des caractéristiques ci-dessus ou ci-dessous.

D'autres particularités et avantages apparaîtront à la lecture de la description ci-après, faite en référence aux figures dans lesquelles :

25 - la figure 1 représente une vue schématique et partielle illustrant la structure et le fonctionnement d'un premier exemple d'un appareil de séparation à température subambiante selon l'invention,

- les figures 2 et 3 représentent des vues schématiques et partielles illustrant la structure et le fonctionnement de, respectivement un deuxième et un troisième exemple d'un appareil de séparation à température subambiante selon l'invention.

30 Dans toutes les figures, les lignes en pointillées indiquent les conduites en usage uniquement lors de la marche normale de l'appareil et les lignes entières indiquent les conduites en usage lors du réchauffement d'au moins une partie de l'appareil et éventuellement dans certains cas lors de la marche normale.

La figure 1 montre un appareil de distillation comprenant une simple colonne de distillation, qui sera décrit dans le contexte de la séparation cryogénique d'air mais qui sert évidemment à la distillation d'autres mélanges de fluides.

En marche normale, un compresseur 3 comprime l'air 1 jusqu'à la pression de  
5 la colonne de distillation. L'air est ensuite refroidi dans le refroidisseur 5 et envoyé comme débit 7 à l'épuration 9 pour réduire son contenu en eau et en dioxyde de carbone. L'air épuré est refroidi dans un échangeur de chaleur 11 du type à plaques et à ailettes, avant d'être divisé en deux parties. Une partie 13 est envoyée à un niveau intermédiaire de la colonne de distillation où elle se sépare pour former du  
10 gaz enrichi en azote en haute de la colonne 19 et un liquide enrichi en oxygène en cuve de la colonne 19.

La partie 15 de l'air est condensée au moins partiellement dans un échangeur de chaleur 17 par échange de chaleur avec un débit de fluide 23 qui se refroidit au moyen d'une pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique 21. Un fluide 51 est  
15 envoyé à la pompe à chaleur 21. La colonne comprend un rebouilleur de cuve 33 et un condenseur de tête 35. Le rebouilleur est chauffé au moyen d'un circuit de fluide 37 qui fait partie d'une pompe à chaleur comprenant une unité magnéto-calorique 31. La présence de cette pompe à chaleur est facultative pour toutes les figures : le chauffage du rebouilleur et le refroidissement du condenseur peuvent être effectués  
20 de toute manière adaptée. Dans cet exemple l'unité 31 sert également à refroidir un fluide 39 qui refroidit le condenseur de tête 35. Un liquide 29 enrichi en oxygène est soutiré en cuve de la colonne 19 et un gaz 41 enrichi en azote se réchauffe dans l'échangeur 11 et sert ensuite à régénérer l'unité d'épuration 9. Un gaz 25 enrichi en oxygène est soutiré en cuve de la colonne 19, se réchauffe dans l'échangeur 11 et  
25 est comprimé par un compresseur 27.

Si l'appareil est à l'arrêt et il est souhaité le réchauffer pour le dégivrer, l'air 13,  
15 n'est plus envoyé à la colonne 19. Dans ce cas, les liquides présents dans la colonne tombent jusqu'en bas de celle-ci. Un débit de liquide 29 peut être pris en cuve de la colonne et envoyé à l'échangeur de chaleur 17. L'unité magnéto-calorique  
30 21 fonctionne de manière réversible, permettant de réchauffer le liquide 29, à la place de refroidir l'air 15 selon la marche normale. Le liquide 29 est ainsi réchauffé, voire vaporisé, dans l'échangeur de chaleur 17 et est envoyé à la colonne 19 et/ou à l'échangeur de chaleur afin d'accélérer le dégivrage. Le liquide 29 emprunte les

mêmes conduites que l'air 15 pour rentrer dans et sortir de l'échangeur 17, afin de ne pas rendre l'appareil beaucoup plus complexe.

Dans ce cas, du gaz partira de la tête de la colonne dans l'échangeur de chaleur 11 et est mis à l'air plutôt que d'être envoyé à l'épuration 9. Du gaz part également d'un niveau inférieur de la colonne 19 dans l'échangeur de chaleur 11 et est mis à l'air puisque le compresseur 27 ne fonctionne pas.

Dans le cas de la Figure 2, le fonctionnement en marche normale est identique à celle décrite pour la Figure 1. L'air 7 en marche normale est divisé en deux parties. Une partie 13 est envoyée à un niveau intermédiaire de la colonne de distillation où elle se sépare pour former du gaz enrichi en azote en haute de la colonne 19 et un liquide enrichi en oxygène en cuve de la colonne 19.

La partie 15 de l'air est condensée au moins partiellement dans un échangeur de chaleur 17 par échange de chaleur avec un débit de fluide 23 qui se refroidit au moyen d'une pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique 21.

En cas d'arrêt, afin de réchauffer l'appareil, le compresseur 3 continue à fonctionner mais l'air n'est pas divisé en deux. La conduite servant à transporter l'air 13 est fermée et tout l'air passe par la conduite transportant la partie 15 en marche normale. Ainsi tout l'air est réchauffé par l'unité magnéto-calorique 21 qui fonctionne en marche réversible lors de l'arrêt. L'air réchauffé est envoyé en cuve de la colonne 19 et/ou à un niveau intermédiaire de la colonne 19 afin de la réchauffer.

Dans ce cas, du gaz partira de la tête de la colonne dans l'échangeur de chaleur 11 et est soit en partie mis à l'air soit envoyé à l'épuration 9. Du gaz part également d'un niveau inférieur de la colonne 19 dans l'échangeur de chaleur 11 et est mis à l'air puisque le compresseur 27 ne fonctionne pas.

Dans l'exemple de la Figure 3, lors de la marche normale, l'opération de l'appareil est telle que décrite pour les figures précédentes.

Lors de l'arrêt de l'appareil, dans ce cas, dans un premier temps, le compresseur 1 est arrêté. La conduite destinée à l'air 13 est fermée comme dans la Figure 2. L'unité magnéto-calorique 21 est mise en marche réversible, chauffe l'air restant dans la conduite pour l'air 15 et cet air part dans la colonne 19. Cette arrivée d'air aura l'effet de faire sortir du gaz de la tête de la colonne 19 et d'un niveau intermédiaire. Les gaz traversant la conduite du gaz 25 et la conduite de gaz 41 sont renvoyés vers la colonne, éventuellement en transitant par l'échangeur 11, éventuellement en utilisant un ventilateur 60 pour les faire circuler. Pour arriver à la

colonne 19, les gaz recyclés empruntent la conduite utilisée en marche normale pour l'air 7,15 et donc avant d'arriver à la colonne 19 les gaz recyclés sont réchauffés au moyen de l'unité magnéto-calorique.

5 Dans un deuxième temps, le compresseur 1 peut être mis en marche pour purger les circuits chauds afin d'éliminer les impuretés.

L'invention a été décrite dans le contexte d'une simple colonne mais il sera facilement compris qu'elle s'applique à un système de colonne plus complexe, par exemple comprenant plusieurs colonnes en série ou en parallèle, une double ou triple colonne.

10 Le gaz 1 séparé dans les trois figures pourrait avoir comme composant principal au moins un des gaz suivants : de l'air, de l'azote, de l'oxygène, de l'argon, de l'hydrogène, du monoxyde de carbone, de l'hélium, du dioxyde de carbone. Le gaz 1 peut par exemple être un gaz de synthèse ou un gaz contenant au moins 60% de dioxyde de carbone.

15 Il est également possible de combiner les solutions de la Figure 1 et 2 en utilisant deux pompes à chaleur indépendantes.

20 La pompe à chaleur utilisée dans son mode réversible (en mode chauffage) peut avoir des performances moins bonne (en termes de rendement) que son fonctionnement en mode réfrigération. Néanmoins la présente invention permet de simplifier et de contrôler plus précisément le réchauffement d'un appareil de séparation.

Revendications

1. Appareil de séparation à température subambiante, voire cryogénique comprenant des moyens pour refroidir un mélange gazeux à séparer (1, 7) à la  
5 température subambiante comprenant un premier échangeur de chaleur (11) et des moyens pour séparer le mélange refroidi en au moins deux fluides enrichis en un composant du mélange comprenant un système de colonnes comprenant au moins une colonne (19), les moyens pour refroidir le mélange gazeux comprenant une pompe à chaleur (21) utilisant l'effet magnétocalorique entre une source froide à une  
10 première température subambiante, voire cryogénique et une source chaude (51) à une température supérieure à la première température, par exemple à la température ambiante, la pompe à chaleur étant reliée thermiquement à une première conduite et au système de colonnes, la pompe à chaleur étant reliée de sorte qu'elle puisse refroidir un fluide (15) de l'appareil et en mode réversible, réchauffer un/le fluide  
15 (15,29) de l'appareil.

2. Appareil selon la revendication 1 comprenant des moyens pour envoyer un débit variable du mélange à un deuxième échangeur de chaleur (17) reliée thermiquement à la pompe à chaleur à travers la première conduite et une deuxième  
20 conduite pour envoyer le mélange refroidi ou réchauffé dans le deuxième échangeur de chaleur à la colonne/au système de colonnes.

3. Appareil selon la revendication 2 comprenant des moyens pour envoyer au moins un fluide (29) provenant de la colonne (19) au deuxième échangeur de chaleur  
25 (17) à travers la première conduite.

4. Appareil selon la revendication 3 dans lequel les moyens pour envoyer au moins un fluide (29) provenant de la colonne/du système de colonnes au deuxième échangeur de chaleur (17) traversent le premier échangeur de chaleur (11) en amont  
30 du deuxième échangeur.

5. Appareil selon la revendication 4 dans lequel au moins un passage du premier échangeur de chaleur (11) est relié à une conduite d'amenée de mélange

gazeux à séparer (7) et à une conduite d'amenée de fluide (25,41) provenant de la colonne/ du système de colonnes (19).

5 6. Procédé de réchauffage d'au moins une partie d'un appareil selon une des revendications précédentes.

10 7. Procédé selon la revendication 6 dans lequel un fluide du procédé se réchauffe par échange de chaleur avec la pompe à chaleur (21) et sert à réchauffer le système de colonnes (19) et/ou un échangeur de chaleur (11) de l'appareil.

15 8. Procédé selon la revendication 7 dans lequel un liquide (29) soutiré de la colonne/ du système de colonnes se réchauffe, voire se vaporise, par échange de chaleur avec la pompe à chaleur (21) et est renvoyé à la colonne/au système de colonnes (19).

20 9. Procédé selon la revendication 7 dans lequel au moins une partie (15) du mélange à séparer (7) est réchauffée avec la pompe à chaleur (21) et est envoyée au système de colonnes (19).

25 10. Procédé selon la revendication 7, 8 ou 9 dans lequel l'arrivée de fluide réchauffé par la pompe à chaleur (21) dans la colonne (19) permet de vaporiser du liquide dans la colonne.

30 11. Procédé de séparation à température subambiante, voire cryogénique dans lequel

i) selon une première marche, constituant une marche nominale, on refroidit un mélange gazeux à séparer à la température subambiante comprenant un premier échangeur de chaleur (11) et on sépare le mélange refroidi en au moins deux fluides enrichis en un composant du mélange comprenant un système de colonnes comprenant au moins une colonne (19), le refroidissement d'un fluide du procédé, par exemple le mélange gazeux, étant effectué au moins en partie par une pompe à chaleur (21) utilisant l'effet magnétocalorique entre une source froide à une première température subambiante, voire cryogénique et une source chaude (51) à une température supérieure à la première température, par exemple à la température

ambiante, la pompe à chaleur étant reliée thermiquement à une première conduite et au système de colonnes et

- ii) selon une deuxième marche, pouvant correspondre à un arrêt de l'appareil, la pompe à chaleur étant utilisée pour réchauffer un/le fluide (15,29) de l'appareil,
- 5 éventuellement selon un procédé selon une des revendications 6 à 10.

1/3

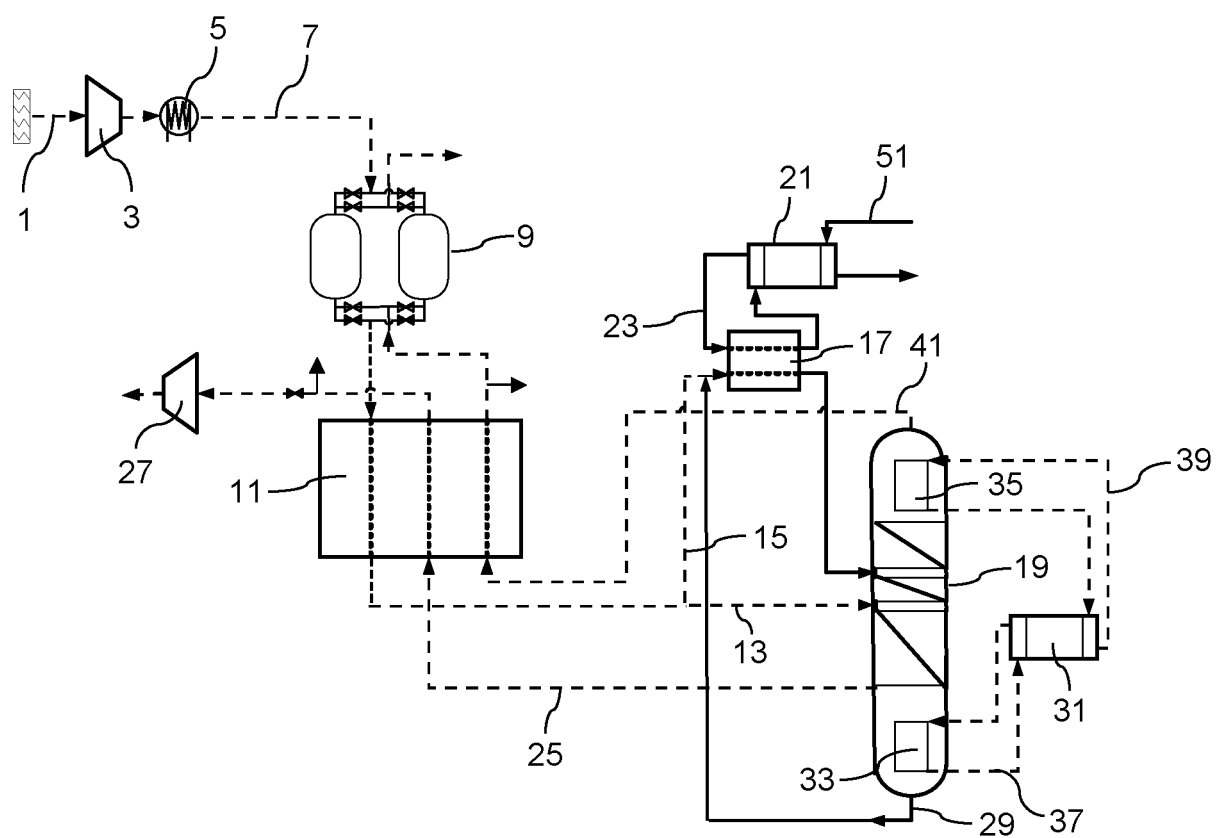


FIGURE 1

2/3

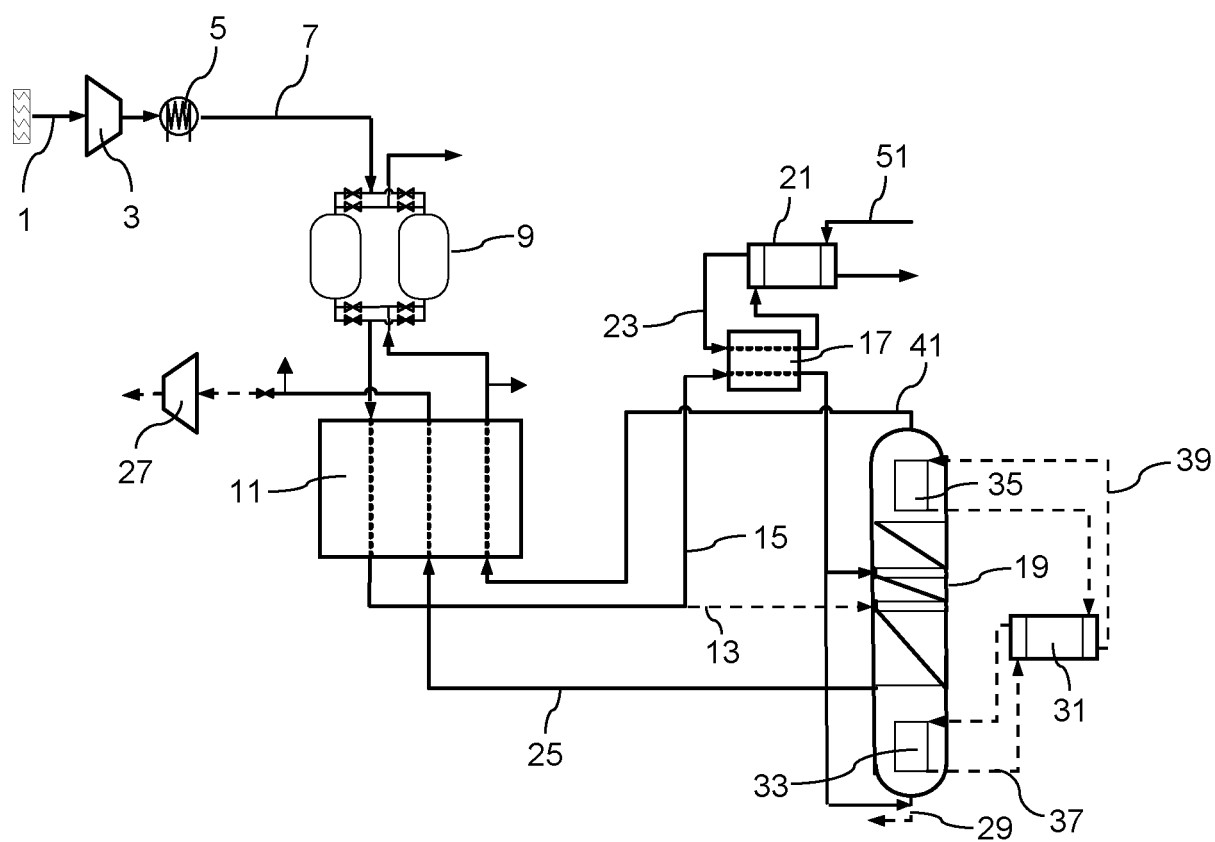


FIGURE 2

3/3

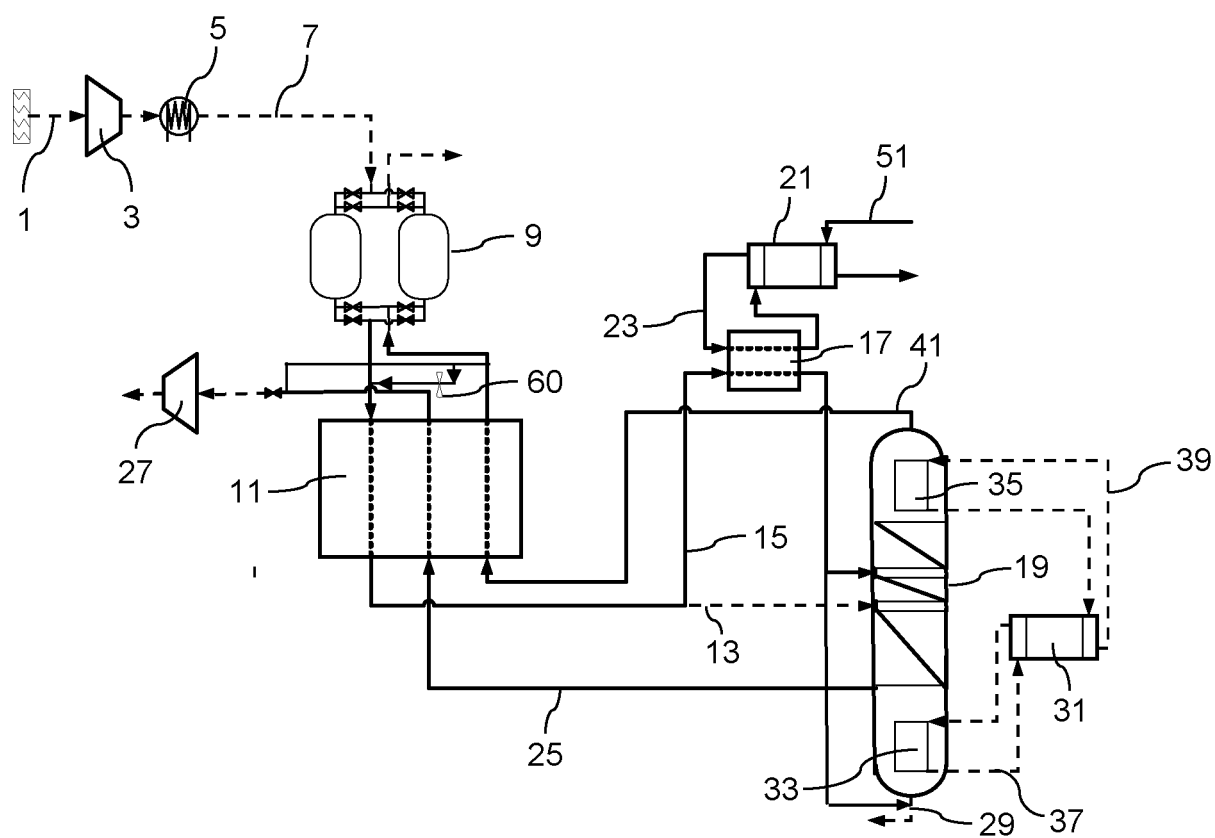


FIGURE 3



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement  
national

FA 790262  
FR 1362806

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		
Y	US 6 502 404 B1 (ARMAN BAYRAM [US] ET AL) 7 janvier 2003 (2003-01-07) * figure 7 *	1-10	F25J3/02 F25B21/00
Y	US 2002/116933 A1 (CHU RICHARD C [US] ET AL) 29 août 2002 (2002-08-29) * abrégé *	1-10	
Y	US 2013/312436 A1 (CHEN JIE [US] ET AL) 28 novembre 2013 (2013-11-28) * alinéa [0003] - alinéa [0005] *	1-10	
Y	US 4 987 744 A (HANDLEY JAMES R [US] ET AL) 29 janvier 1991 (1991-01-29) * figure 1 *	8	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			F25J F25B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
18 septembre 2014		Schopfer, Georg	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date	
autre document de la même catégorie		de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1362806 FA 790262**

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 **18-09-2014**

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 6502404	B1	07-01-2003	AUCUN	
-----				
US 2002116933	A1	29-08-2002	AUCUN	
-----				
US 2013312436	A1	28-11-2013	US 2013312436 A1	28-11-2013
			WO 2013177305 A1	28-11-2013
-----				
US 4987744	A	29-01-1991	CA 2034945 A1	27-07-1991
			US 4987744 A	29-01-1991
-----				