

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①① N° de publication :

3 112 083

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national :

20 07106

⑤① Int Cl⁸ : **B 01 D 15/20 (2019.12)**

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 03.07.20.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 07.01.22 Bulletin 22/01.

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

⑥③ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *parmentier François* — FR.

⑦② Inventeur(s) : *Parmentier Francois.*

⑦③ Titulaire(s) : *parmentier François.*

⑦④ Mandataire(s) : REGIMBEAU.

⑤④ Procédé de fabrication d'un garnissage multicapillaire.

⑤⑦ Procédé de fabrication d'un garnissage multicapillaire à partir d'un substrat de préformes ablatives, chaque préforme étant adaptée pour, former, lors de son ablation, un conduit axial permettant la convection d'un fluide entre une face d'entrée et une face de sortie dudit garnissage, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes de : - assemblage des préformes ablatives sous la forme de faisceaux- création d'un gel entre les préformes ablatives par hydrolyse d'un précurseur organométallique entre les préformes ablatives avec une quantité d'eau inférieure à cinq fois la quantité stœchiométrique requise pour une hydrolyse complète dudit précurseur- ablation des préformes par pyrolyse, oxydation, vaporisation, fusion et drainage, ou attaque chimique.

FR 3 112 083 - A1



Description

Titre de l'invention : Procédé de fabrication d'un garnissage multicapillaire

DOMAINE DE L'INVENTION

[0001] L'invention concerne un procédé de fabrication d'un garnissage multicapillaire pouvant servir de colonne de chromatographie.

ARRIERE PLAN DE L'INVENTION

[0002] On a proposé des matériaux chromatographiques basés sur des faisceaux de tubes capillaires comportant sur leur paroi des épaisseurs de matériau chromatographique, liquide ou phase stationnaire solide poreuses.

[0003] On a de plus proposé des matériaux multicapillaires monolithiques parcourus de conduits ouverts et contigus, matériaux monolithiques éventuellement poreux.

[0004] Ces dispositifs sont de synthèse difficile du fait de la finesse des conduits exigés pour certaines applications, et de la difficulté de réaliser des phases siliciques monolithiques sans défauts propres à une application chromatographique.

BREVE DESCRIPTION DE L'INVENTION

[0005] L'invention est un Procédé de fabrication d'un garnissage multicapillaire à partir d'un substrat de préformes ablatives, chaque préforme étant adaptée pour, former, lors de son ablation, un conduit axial permettant la convection d'un fluide entre une face d'entrée et une face de sortie dudit garnissage, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes de :

- assemblage des préformes ablatives sous la forme de faisceaux
- création d'un gel entre les fibres par hydrolyse d'un précurseur organométallique entre les fibres avec une quantité d'eau inférieure à cinq fois la quantité stœchiométrique requise pour une hydrolyse complète dudit précurseur
- ablation des préformes par pyrolyse, oxydation, vaporisation, fusion et drainage, extraction mécanique ou attaque chimique.

[0006] Avantageusement le procédé est caractérisé en ce que le matériau liant du monolithe possède un volume poreux compris entre 20 % et 80% en volume du matériau liant du monolithe, et plus avantageusement compris entre 40 % et 65% en volume du matériau liant du monolithe.

[0007] Avantageusement le procédé est caractérisé en ce que les préformes comprennent des fils de polyamide.

[0008] Avantageusement le procédé est caractérisé en ce que les préformes comprennent des fils de polyester.

[0009] Avantageusement le procédé est caractérisé en ce que les préformes comprennent des

fils de polyester hydrolysable.

[0010] Avantageusement le procédé est caractérisé en ce que le précurseur organométallique est un alcoolate

[0011] Avantageusement le procédé est caractérisé en ce que le précurseur organométallique est constitué de tetraméthoxysilane ou de tetraéthoxysilane

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

[0012] On a décrit dans l'art antérieur des garnissages en silice poreuse constitués de gel de silice ou d'alumine parcourus par des conduits rectilignes. On a également décrit un procédé de fabrication de ces garnissages caractérisé en ce qu'il comporte la fourniture d'un faisceau de fils polymériques, ou préformes, son enrobage dans un liant minéral à base de silice, d'alumine ou d'un aluminosilicate, et la combustion ou pyrolyse du matériau des préformes de façon à laisser des conduits dans la matrice minérale.

[0013] On a également proposé des méthodes pour réaliser des garnissages multicapillaires en gel organique, ou en gels organométalliques

[0014] Par la présente invention, on propose d'utiliser un procédé sol gel réalisé de façon à faire office de liant entre les conduits et assurer la structure rigide du monolithe.

[0015] Avantageusement les préformes des conduits présenteront une section comprise entre quelques dixièmes de micromètres carrés et quelques micromètres carrés.

[0016] Avantageusement, on réalisera un tel procédé en recouvrant dans une première étape des fils ou tout précurseurs des conduits d'une couche d'une substance granulaire poreuse. Cette couche de substance poreuse aura deux intérêts au moins :

[0017] -elle sert d'espaceur entre les conduits afin d'éviter qu'ils ne se touchent

[0018] -elle apporte une fonctionnalité propre au matériau.

[0019] Par espaceurs on entend les grains ainsi déposés sur le fil.

[0020] Avantageusement cet espaceur sera constitué d'une substance poreuse dont les pores sont obturés par un tiers corps. Avantageusement ce tiers corps est un solide organique pyrolysable. Ce tiers corps peut être une paraffine.

[0021] Avantageusement ce tiers corps est éliminé dans la suite du procédé et ne se retrouve pas dans le produit final.

[0022] Avantageusement suivant l'invention les préformes de conduits, ou fibres éventuellement traitées comme mentionnées ci-dessus, sont sujettes à l'action d'un liant afin de les solidariser dans un monolithe.

[0023] Ce liant pourra être basé sur tout composé minéral amenant une cohésion du monolithe comme en particulier un oxyde d'aluminium, un oxyde de silicium, un oxyde de zirconium, un oxyde de titane, un oxyde de terre rare comme l'yttrium le cérium ou le lanthane, un oxyde de bore, un oxyde de fer, un oxyde de magnésium de calcium de strontium ou de baryum, un oxyde de germanium, un oxyde de phosphore,

un oxyde de lithium, de potassium ou de sodium, un oxyde de Niobium ou de cuivre. Ces composés peuvent être utilisés purs ou en combinaison ou en mélange.

- [0024] Suivant une voie de réalisation privilégiée de l'invention, l'action liante est mise en œuvre par un procédé sol gel.
- [0025] Ce liant peut être en particulier un gel de silice ou d'alumine, préparée in situ par un procédé sol gel. On immerge un faisceau de préformes dans un sol précurseur d'un gel de silice ou d'alumine conditionné ou traité de façon telle qu'il évolue en un gel.
- [0026] Sans sortir du cadre de l'invention ce procédé sol gel pourra également être basé sur un aluminosilicate comme une argile par exemple.
- [0027] Sans sortir du cadre de l'invention ce procédé sol gel pourra également être basé comme listé précédemment sur un dérivé organométallique du zirconium, du titane, d'une terre rare comme l'yttrium le cérium ou le lanthane, du bore, du fer, du magnésium du calcium du strontium ou du baryum, du germanium, du phosphore, du lithium, du potassium ou du sodium, du Niobium ou du cuivre. Ces composés pourront être la base du gel ou être combinés entre eux de façon à créer un gel multicomposants.
- [0028] Avantageusement comme base du gel on pourra utiliser des gels d'oxyde de zirconium ou d'oxyde de titane.
- [0029] Parmi les gels constitués de silicate on pourra en particulier utiliser des silicates binaires basés sur la silice et de l'oxyde de bore, de l'oxyde d'aluminium, de l'oxyde de Germanium, de l'oxyde de titane, de l'oxyde de zirconium, de l'oxyde de strontium ou de l'oxyde de fer.
- [0030] Parmi les gels constitués de silicate on pourra utiliser des silicates ternaires.
- [0031] Parmi les gels constitués de silicate on pourra utiliser des silicates multicomposants comportant plus de trois constituants.
- [0032] Parmi les gels basés sur des matériaux non silicieux, on pourra utiliser des binaires d'oxydes de zirconium et d'yttrium, de zirconium et de cérium, de zirconium et de calcium, de baryum et de titane, de lithium et de niobium, de phosphore et de sodium, de bore et de lithium.
- [0033] Avantageusement le procédé sol gel conduisant à ces gels multicomposants sera basé sur l'hydrolyse de composés organométalliques comme des alcoolates des métaux considérés, seuls ou en mélange avec d'autres organométalliques et éventuellement avec des sels métalliques tels que les nitrates ou les chlorures.
- [0034] Cette liste n'est pas limitative et il va de soi que tout autre composant ou mélange de composants susceptible d'être mis en forme par la voie sol gel rentre dans le cadre de l'invention.
- [0035] Suivant l'invention, pour une application chromatographique on cherchera à obtenir un liant le plus cohésif et le plus rigide possible. Cette rigidité est nécessaire pour assurer la cohésion mécanique du monolithe. On cherchera d'autre part à assurer au

monolithe une structure avec le minimum de craquelures, de fissures et de défauts. Suivant l'invention ce liant sera le plus dense possible afin de présenter la surface spécifique la plus élevée possible par unité de volume du matériau et pour une taille de pore donnée.

- [0036] Avantageusement ce liant sera mésoporeux et ne présentera pas de macroporosité. Ceci diffère en particulier des gels multimodaux commercialisés par la société Merck sous le nom commercial de Chromolith, et dérivés des recherches de Mr Tanaka au japon.
- [0037] Avantageusement le matériau liant du monolithe aura une surface spécifique comprise entre 20 et 1000 m²/g, et plus avantageusement compris entre 70 et 700 m²/g.
- [0038] Avantageusement le matériau liant du monolithe aura un volume poreux compris entre 20 % et 80% en volume du matériau liant du monolithe, et plus avantageusement compris entre 40 % et 65% en volume du matériau liant du monolithe.
- [0039] Par volume du matériau liant du monolithe, on entend le volume compris entre les conduits du monolithe délimité par son contour extérieur, distincts des espaceurs et hors du volume délimitant les contours des espaceurs.
- [0040] Afin de réaliser ces contraintes, avantageusement le liant des fibres entre elles sera constitué d'un mélange d'un liquide organométallique et d'eau caractérisé en ce que la quantité d'eau utilisée est inférieure à cinq fois le volume stœchiométrique requis pour l'hydrolyse du liquide organométallique, plus avantageusement inférieure à deux fois cette valeur, et encore plus avantageusement inférieure à 1,25 fois cette valeur, de façon à former un gel.
- [0041] Avantageusement, cette étape d'hydrolyse comporte une catalyse par un catalyseur acide ou basique.
- [0042] Avantageusement un faisceau de fils polymérique précurseur des conduits inclut dans le garnissage ainsi réalisé est soumis à une étape d'hydrolyse acide ou basique avant séchage du gel.
- [0043] Avantageusement le garnissage réalisé à l'état humide, comportant ou non le faisceau de fils éventuellement dégradé, est séché en conditions supercritique. De tels séchages permettent de supprimer les tensions capillaires internes aux gels de silice durant l'évacuation et la vaporisation des liquides présents dans les pores, et en particulier de l'eau ou des alcools.
- [0044] Avantageusement le garnissage est ensuite pyrolysé à haute température.
- [0045] Avantageusement le garnissage est modifié en surface.
- [0046] Avantageusement le garnissage est modifié en surface par un silane de façon à greffer sur la surface des groupements hexadecyle, octyle, butyle, méthyle, amino, alcool, etc...comme il est usuel en chromatographie sur base silice.
- [0047] L'invention sera rendue plus claire au vu des exemples qui vont suivre.

[0048] Exemple 1 :

[0049] Dans cette variante, des fibres polymériques précurseurs des conduits sont assemblées en faisceau, le faisceau est immergé dans une solution précurseur d'un gel de silice, solution dont on provoque le gel autour des fibres, puis les fibres sont éliminées par pyrolyse et combustion. Le gel de silice peut être renforcé par dépôt de silice à la surface des particules le constituant avant son séchage.

[0050] Un monofilament de Nylon (d'environ 150 μm de diamètre externe) est trempé dans une solution aqueuse contenant 10% d'un alcool polyvinylique et 15 % en poids de microbilles de gel de silice pour la chromatographie présentant une répartition granulométrique comprise entre 20 et 45 μm de diamètre, de 6 nm de taille de pores et de 0,75 cm^3/g de volume poreux fournis par la firme Fuji Silisya. Le monofilament est ensuite séché. De cette façon, l'extérieur du filament de Caprosyn est recouvert de microbilles de gel de silice qui servent d'espaceurs, adhérentes à sa surface par l'action du PVA qui sert de colle.

[0051] Un faisceau est fabriqué en assemblant ces filaments en un faisceau de section rectangulaire de 1700 μm de largeur, de 250 μm de profondeur et de 100 mm de long. Ce faisceau est créé par enroulement dans un tel conduit précisément usiné dans une feuille d'acier inoxydable 316 L de 100 mm x 20 mm x 10 mm. Le faisceau de fibres de polyester est imprégné par un mélange de 25 ml de tetramethylsiloxane, et de 5,0 ml d'eau minéralisée préalablement agitée jusqu'à formation d'un mélange monophasique. Le liquide doit totalement mouiller et remplir le garnissage.

[0052] Le garnissage est refermé par un couvercle supérieur constitué d'une feuille d'acier inoxydable plane de dimensions identiques à celles de la feuille d'acier de base, vissée sur celle-ci, sur laquelle est préalablement déposée une épaisseur de 5 micromètre environ d'une paraffine fondant à 90 °C.

[0053] Le mélange est laissé à polymériser et geler durant 24 heures à 80 °C.

[0054] Les deux extrémités du garnissage sont coupées au ras de la feuille d'acier de façon à libérer la section du garnissage.

[0055] Le garnissage a une longueur de 100 mm.

[0056] Le couvercle est enlevé et le garnissage est séché sous air sec à la température de 105°C durant 2 heures.

[0057] Le produit résultant est chauffé jusqu'à 650°C dans une atmosphère d'air pour le convertir en un garnissage multicapillaire en brûlant les fibres polymériques.

[0058] Une fois refroidi, le garnissage est clos de nouveau sur sa partie supérieure par une feuille plane d'acier inoxydable des mêmes dimensions, ou couvercle, vissée sur celle contenant le garnissage.

[0059] Exemple 2 :

[0060] Dans cette variante, des fibres polymériques précurseurs des conduits sont as-

semblées en faisceau, le faisceau est immergé dans une solution précurseur d'un gel de silice, solution dont on provoque le gel autour des fibres, puis les fibres sont éliminées par pyrolyse et combustion. Le gel de silice peut être renforcé par dépôt de silice à la surface des particules le constituant avant son séchage.

- [0061] Un monofilament de Nylon (d'environ 150 μm de diamètre externe) est trempé dans une solution aqueuse contenant 10% d'un alcool polyvinylique et 15 % en poids de microbilles de gel de silice pour la chromatographie présentant une répartition granulométrique comprise entre 20 et 45 μm de diamètre, de 6 nm de taille de pores et de 0,75 cm^3/g de volume poreux fournis par la firme Fuji Silisya. Le monofilament est ensuite séché. De cette façon, l'extérieur du filament de Caprosyn est recouvert de microbilles de gel de silice qui servent d'espaceurs, adhérentes à sa surface par l'action du PVA qui sert de colle.
- [0062] Un faisceau est fabriqué en assemblant ces filaments en un faisceau de section rectangulaire de 1700 μm de largeur, de 250 μm de profondeur et de 100 mm de long. Ce faisceau est créé par enroulement dans un tel conduit précisément usiné dans une feuille d'acier inoxydable 316 L de 100 mm x 20 mm x 10 mm. Le faisceau de fibres de polyester est imprégné par un mélange de 25 g de tetramethylsiloxane, et de 5,0 ml d'eau minéralisée préalablement agitée jusqu'à formation d'un mélange monophasique. Le liquide doit totalement mouiller et remplir le garnissage.
- [0063] Le garnissage est refermé par un couvercle supérieur constitué d'une feuille d'acier inoxydable plane de dimensions identiques à celles de la feuille d'acier de base, vissée sur celle-ci, sur laquelle est préalablement déposée une épaisseur de 5 micromètre environ d'une paraffine fondant à 90 °C.
- [0064] Le mélange est laissé à polymériser et geler durant 24 heures à 80 °C.
- [0065] Les deux extrémités du garnissage sont coupées au ras de la feuille d'acier de façon à libérer la section du garnissage.
- [0066] Le garnissage a une longueur de 100 mm.
- [0067] Le couvercle est enlevé. L'ensemble est placé dans un bain d'acide nitrique à 15% massique dans l'eau, à 90°C Durant 48 heures, de façon à hydrolyser substantiellement le nylon des fils.
- [0068] Le garnissage est séché sous air sec à la température de 105°C durant 2 heures.
- [0069] Le produit résultant est chauffé jusqu'à 650°C dans une atmosphère d'air à une vitesse de 100°C par heure à partir de la température ambiante pour le convertir en garnissage multicapillaire en brûlant les fibres polymériques.
- [0070] Exemple 2 :
- [0071] Dans cette variante, des fibres polymériques précurseurs des conduits sont assemblées en faisceau, le faisceau est immergé dans une solution précurseur d'un gel de silice, solution dont on provoque le gel autour des fibres, puis les fibres sont éliminées

par pyrolyse et combustion. Le gel de silice peut être renforcé par dépôt de silice à la surface des particules le constituant avant son séchage.

- [0072] Un monofilament de Nylon (d'environ 150 μm de diamètre externe) est trempé dans une solution aqueuse contenant 10% d'un alcool polyvinylique et 15 % en poids de microbilles de gel de silice pour la chromatographie présentant une répartition granulométrique comprise entre 20 et 45 μm de diamètre, de 6 nm de taille de pores et de 0,75 cm^3/g de volume poreux fournis par la firme Fuji Silisya. Le monofilament est ensuite séché. De cette façon, l'extérieur du filament de Caprosyn est recouvert de microbilles de gel de silice qui servent d'espaces, adhérentes à sa surface par l'action du PVA qui sert de colle.
- [0073] Un faisceau est fabriqué en assemblant ces filaments en un faisceau de section rectangulaire de 1700 μm de largeur, de 250 μm de profondeur et de 100 mm de long. Ce faisceau est créé par enroulement dans un tel conduit précisément usiné dans une feuille d'acier inoxydable 316 L de 100 mm x 20 mm x 10 mm. Le faisceau de fibres de polyester est imprégné par un mélange de 25 g de tetraethylsiloxane ou tetraethoxysilane, et de 5,0 ml d'eau minéralisée préalablement agitée jusqu'à formation d'un mélange monophasique. Le liquide doit totalement mouiller et remplir le garnissage.
- [0074] Le garnissage est refermé par un couvercle supérieur constitué d'une feuille d'acier inoxydable plane de dimensions identiques à celles de la feuille d'acier de base, vissée sur celle-ci, sur laquelle est préalablement déposée une épaisseur de 5 micromètres environ d'une paraffine fondant à 90 °C.
- [0075] Le mélange est laissé à polymériser et geler durant 24 heures à 80 °C.
- [0076] Les deux extrémités du garnissage sont coupées au ras de la feuille d'acier de façon à libérer la section du garnissage.
- [0077] Le garnissage a une longueur de 100 mm.
- [0078] Le couvercle est enlevé. L'ensemble est placé dans un bain d'ammoniaque à 5% massique dans l'eau, à 90°C Durant 48 heures, de façon à hydrolyser substantiellement le nylon des fils.
- [0079] Le garnissage est séché sous air sec à la température de 105°C durant 2 heures.
- [0080] Le produit résultant est chauffé jusqu'à 650°C dans une atmosphère d'air à une vitesse de 100°C par heure à partir de la température ambiante pour le convertir en garnissage multicapillaire en brûlant les fibres polymériques.
- [0081] Une fois refroidi, le garnissage est clos de nouveau sur sa partie supérieure par une feuille plane d'acier inoxydable des mêmes dimensions, ou couvercle, vissée sur celle contenant le garnissage.

Revendications

- [Revendication 1] Procédé de fabrication d'un garnissage multicapillaire à partir d'un substrat de préformes ablatives, chaque préforme étant adaptée pour, former, lors de son ablation, un conduit axial permettant la convection d'un fluide entre une face d'entrée et une face de sortie dudit garnissage, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes de :
- assemblage des préformes ablatives sous la forme de faisceaux
 - création d'un gel entre les préformes ablatives par hydrolyse d'un précurseur organométallique entre les préformes ablatives avec une quantité d'eau inférieure à cinq fois la quantité stœchiométrique requise pour une hydrolyse complète dudit précurseur
 - ablation des préformes par pyrolyse, oxydation, vaporisation, fusion et drainage, extraction mécanique ou attaque chimique.
- [Revendication 2] Garnissage obtenu par un procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le gel entre les préformes ablatives du garnissage multicapillaire possède un volume poreux compris entre 20 % et 80% en volume du gel entre les préformes ablatives, et plus avantageusement compris entre 40 % et 65% en volume du gel entre les préformes ablatives.
- [Revendication 3] Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel les préformes comprennent des fils de polyamide.
- [Revendication 4] Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel les préformes comprennent des fils de polyester.
- [Revendication 5] Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel les préformes comprennent des fils de polyester hydrolysable.
- [Revendication 6] Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le précurseur organométallique est un alcoolate.
- [Revendication 7] Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le précurseur organométallique est constitué de tetraméthoxysilane ou de tétraéthoxysilane.

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 886910
FR 2007106

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		
A	WO 2013/064754 A1 (PARMENTIER FRANCOIS [FR]) 10 mai 2013 (2013-05-10) * page 26, ligne 6 - ligne 32; revendications; figures *	1-7	B01D15/20
A	WO 95/28279 A1 (CORNING INC [US]; PURUSHOTTAM GADKAREE KISHOR [US] ET AL.) 26 octobre 1995 (1995-10-26) * revendications *	1-7	
A	US 5 774 779 A (TUCHINSKIY LEY J [US]) 30 juin 1998 (1998-06-30) * revendications; figures *	1-7	
A	WO 2011/114017 A2 (PARMENTIER FRANCOIS [FR]) 22 septembre 2011 (2011-09-22) * revendications 12-19; figures *	1-7	
A	WO 2016/050789 A1 (PARMENTIER FRANCOIS [FR]) 7 avril 2016 (2016-04-07) * revendications 23-32; figures *	1-7	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			B01J G01N B01D
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
5 mai 2021		Fourgeaud, Damien	
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 2007106 FA 886910**

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 **05-05-2021**
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
WO 2013064754 A1		10-05-2013	EP 2755751 A1	23-07-2014
			US 2014349839 A1	27-11-2014
			US 2018318794 A1	08-11-2018
			WO 2013064754 A1	10-05-2013

WO 9528279 A1		26-10-1995	AU 2824895 A	10-11-1995
			BR 9507382 A	23-09-1997
			CA 2188222 A1	18-04-1998
			EP 0755328 A1	29-01-1997
			JP H09511982 A	02-12-1997
			WO 9528279 A1	26-10-1995

US 5774779 A		30-06-1998	AUCUN	

WO 2011114017 A2		22-09-2011	CN 102883806 A	16-01-2013
			EP 2547440 A2	23-01-2013
			FR 2957276 A1	16-09-2011
			JP 2013522615 A	13-06-2013
			US 2013075317 A1	28-03-2013
			US 2016184800 A1	30-06-2016
			WO 2011114017 A2	22-09-2011

WO 2016050789 A1		07-04-2016	CN 107107029 A	29-08-2017
			EP 3200890 A1	09-08-2017
			FR 3026312 A1	01-04-2016
			JP 6858701 B2	14-04-2021
			JP 2017530375 A	12-10-2017
			US 2018229151 A1	16-08-2018
			US 2021069613 A1	11-03-2021
			WO 2016050789 A1	07-04-2016
