

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 897 205

②① N° d'enregistrement national : **06 50398**

⑤① Int Cl⁸ : H 01 M 4/86 (2006.01), H 01 M 4/92, 4/96, 4/88

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 03.02.06.

③① Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 10.08.07 Bulletin 07/32.

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

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

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

⑦② Inventeur(s) : MAILLEY SOPHIE, SANCHETTE
FREDERIC, THOLLON STEPHANIE et EMIEUX
FABRICE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : CABINET LAURENT ET CHARRAS.

⑤④ CATHODE POUR REACTEUR ELECTROCHIMIQUE, REACTEUR ELECTROCHIMIQUE INTEGRANT DE
TELLES CATHODES ET PROCEDE DE FABRICATION D'UNE TELLE CATHODE.

⑤⑦ Cette cathode pour réacteur électrochimique com-
prend une couche de diffusion et une couche catalytique.

Elle présente des nanoparticules bi - métalliques ou mul-
ti - métalliques, dispersées en contact direct avec la couche
de diffusion, l'un des métaux au moins se présentant en tout
ou en partie sous forme oxydée.

FR 2 897 205 - A1



**CATHODE POUR REACTEUR ELECTROCHIMIQUE, REACTEUR ELECTROCHIMIQUE
INTEGRANT DE TELLES CATHODES ET PROCEDE DE FABRICATION D'UNE TELLE
CATHODE**

5 DOMAINE TECHNIQUE

L'invention se rapporte à la réalisation de couche active de matériaux d'électrode pour réacteurs électrochimiques, tels que les piles à combustible et autres accumulateurs.

- 10 Plus précisément, l'invention concerne une cathode pour réacteur électrochimique présentant une surface active bi - ou multi-métallique, permettant de catalyser les réactions de réduction de l'oxygène, afin de réduire le taux de métaux nobles dans la structure.
- 15 L'immobilisation directe sur une structure métallique nanoporeuse de nanoparticules dispersées, est réalisée par co-déposition, sur des supports de couche de diffusion des gaz, de particules métalliques ou oxydes métalliques à l'aide du procédé DLI-MOCVD (« *Direct Liquid Metal Organic Chemical Vapor Deposition* »).
- 20 Cette immobilisation du catalyseur directement dans la matrice du matériau d'électrode permet de limiter les effets de perte du site catalytique liée à l'inaccessibilité des gaz ou du conducteur protonique, et, par un choix du co-métal, d'augmenter les propriétés de catalyse.
- 25 L'invention permet donc de diminuer les coûts liés à de fortes charges en catalyseur de métaux nobles et d'augmenter la stabilité en fonctionnement sous combustible issu du réformage.

ETAT DE LA TECHNIQUE

30

Les analyses technico-économiques portant sur la viabilité des piles à combustible de type PEMFC (« *Proton Exchange Membrane Fuel Cell* »), montrent que l'avenir de cette technologie va être essentiellement déterminé par la réduction du coût du kW fourni par la pile et par la durée de vie de ses composants.

35

L'un des paramètres influant directement sur le coût des composants de pile provient du catalyseur. La plupart des catalyseurs efficaces pour les piles faibles températures sont des métaux nobles, tels que le platine (Pt) ou le ruthénium (Ru), qui sont très coûteux.

Ainsi, il a été estimé que le coût des catalyseurs dans la pile à combustible de type PEMFC correspond à 70 - 80% de la valeur totale du cœur de la pile.

5 L'état de l'art dans la réalisation des matériaux d'électrodes préconise le dépôt par spray, peinture ou enduction d'une encre constituée de particules catalytiques métalliques supportées sur des particules de carbone et d'un solvant organique. De telles électrodes sont par exemple décrits dans les documents EP-A-0 872 906 et EP-A-0 928 036.

10 L'utilisation de particules catalytiques immobilisées sur carbone permet d'obtenir des particules catalytiques nanométriques tout en réduisant la charge catalytique. Cependant, le procédé de fabrication des particules supportées par le carbone requiert généralement des températures élevées ($T > 300^{\circ}\text{C}$), qui conduisent à une coalescence des particules métalliques. Par ailleurs, les catalyseurs supportés sur carbone présentent l'inconvénient d'être parfois perdus dans les pores nanométriques du carbone, ce qui les rend inactifs
15 dans la couche active de l'électrode. Le taux de platine déposé, constituant la couche active optimisée, est de l'ordre de $0,35 \text{ mg/cm}^2$. Cette valeur est trop importante en termes de coût, les études commerciales envisageant des taux de platine dans la pile proches d'une valeur inférieure à $0,1 \text{ mg/cm}^2$.

20 De plus, si l'on considère les couches actives utilisant C/Pt, il est estimé que seulement 50 à 75% du platine fixé est électroactif. La perte en activité du platine est liée essentiellement à des ruptures sur les réseaux de conduction électronique ou protonique, à l'apport des espèces réactives dans le matériau d'électrode (réseau de diffusion des gaz) et à l'inactivité des particules catalytiques perdues dans les pores du carbone.

25 Des méthodes de réalisation par électrodéposition par CCVD (décrite dans le document WO 03/015199) ou par « *ion – beam* » (décrite dans le document US – 6 673 127) ont révélé la possibilité d'immobiliser directement le catalyseur en surface des matériaux de couche de diffusion pour parer aux inconvénients des dépôts par spray de platine supporté
30 par le carbone. Cependant, ces technologies donnent lieu à des couches actives non satisfaisantes, par exemple en raison d'une taille excessive des particules ou une pénétration insuffisante de ces particules dans la couche de diffusion.

35 Il existe donc un besoin évident de réaliser des couches catalytiques pour réacteurs électrochimiques, et notamment pour piles à combustible de type PEMFC, permettant d'éviter d'immobiliser de fortes charges de catalyseur, susceptibles de rester inaccessible au réseau de conduction protonique et de diffusion des gaz, ou bloquantes pour la conduction électronique.

DESCRIPTION DE L'INVENTION

Dans le cadre de la présente invention, le Demandeur s'est orienté vers une autre approche, à savoir la diminution du taux de platine dans la couche active d'une cathode en couplant l'action du catalyseur constitué de métal noble à un autre métal ayant une plus faible action catalytique ou ne jouant qu'un rôle favorable pour l'absorption d'espèce à catalyser.

Ainsi et selon un premier aspect, l'invention concerne une cathode pour réacteur électrochimique présentant des nanoparticules bi - métalliques ou multi -métalliques, dispersées en contact direct avec la couche de diffusion, l'un des métaux au moins se présentant en tout ou en partie sous forme oxydée.

Selon l'invention, l'un des métaux est un catalyseur fort de type métal noble, avantageusement du platine (Pt).

Au moins un autre des métaux est un métal moins coûteux, à plus faible activité catalytique ou simplement impliqué dans la capture de l'espèce à catalyser. Le chrome (Cr) s'est avéré particulièrement adapté à la mise en œuvre de l'invention. C'est ce dernier qui se présente avantageusement sous forme oxydée en tout ou en partie.

Il était certes connu de l'art antérieur d'utiliser du chrome comme catalyseur pour des piles hautes températures ou éventuellement dans des alliages. Cependant, le chrome mis en oeuvre était supporté par le carbone (Cf. WO 99/53557).

Cette association permet de diminuer significativement la charge en platine à une valeur inférieure ou égale à $0,2 \text{ mg/cm}^2$, les cathodes ainsi réalisées présentant des qualités électrochimiques remarquables.

La couche de diffusion présente avantageusement une structure nanoporeuse. Elle est préférentiellement constituée de carbone poreux, intégrant éventuellement du conducteur protonique comme le Nafion[®]. Le carbone poreux peut se présenter sous la forme de graphite ou de nanotubes.

La couche catalytique est constituée de particules de dimension nanométrique, de diamètre inférieur à 100 nm, préférentiellement compris entre 1 et 50 nm, associant intimement au moins deux métaux.

De telles structures ont pu être obtenues grâce à la mise en œuvre du procédé DLI-MOCVD. Ainsi et selon un second aspect, l'invention concerne un procédé de fabrication de cathodes pour réacteurs électrochimiques présentant des nanoparticules bi-métalliques ou multi-métalliques, dispersées en contact direct avec la couche de diffusion, dans lequel l'étape de dépôt du catalyseur sur la couche de diffusion est réalisée par DLI-MOCVD.

Seule cette technologie permet de réaliser de manière satisfaisante une structure dans laquelle les particules catalytiques sont directement fixées sur le support de matériau de la cathode, la couche de diffusion des gaz. Ainsi, la zone de catalyse correspond effectivement au domaine dénommé point de contact triple, où viennent prendre place les échanges électroniques, la consommation de réactif gazeux et le transfert d'espèces ioniques.

A ce titre, la figure 1 illustre l'avantage de cette technologie avec le seul catalyseur Pt par rapport à du platine supporté sur du carbone tel que décrit dans l'art antérieur.

En outre et selon l'invention, il y a co-dépôt d'au moins deux métaux par le procédé DLI-MOCVD.

Le principe de la DLI-MOCVD est issu des systèmes classiques de CVD (« *Chemical Vapor Deposition* »). Les espèces réactives sont apportées sous forme liquide et injectées à haute pression par les injecteurs. Ainsi, partant d'une solution de précurseur dilué, la consommation en produit est réduite et peut être contrôlée en volume ou en masse.

En pratique, la synthèse de ces nanoparticules bi-métalliques ou multi-métalliques est réalisée par DLI-MOCVD à pression atmosphérique ou sous vide, avec une température de dépôt inférieure ou égale à 400°C, à partir d'un mélange de précurseurs tels que les organo-métalliques (type β -diacétonates, carboxylates) solubles dans un solvant commun (acétyl acétone, THF, ...), ou à partir de plusieurs sources indépendantes de précurseurs dans différents solvants, en présence d'un gaz réactionnel composé en majorité d'un gaz réactif oxydant (par exemple O₂, CO₂...) ou réducteur (H₂).

Ce procédé de réalisation autorise une vitesse de croissance rapide et contrôlable. En outre, il peut être réalisé avec assistance plasma permettant un contrôle continu des espèces injectées.

Les co - dépôts réalisés par DLI-MOCVD offrent une morphologie propre aux particules bi-métalliques, notamment Pt-Cr, ou multi-métalliques.

5 En effet, le dépôt obtenu par cette technologie peut se présenter sous différentes formes suivant le mode de germination et de croissance des composés mis en jeu. Le fait d'utiliser des injecteurs haute pression permet d'avoir une spécificité de la morphologie du dépôt lié à la possibilité d'apporter des espèces réactives plus rapidement. Cette spécificité de morphologie est aussi liée au choix du substrat utilisé.

10 Plus particulièrement, l'oxyde de chrome formé par dépôt DLI-MOCVD montre une structure en mousse dense sur le microporeux (figure 2).

En revanche, le dépôt de platine seul se présente sous la forme d'îlots métalliques de taille nanométrique (de 1 à 50 nm de diamètre) bien dispersés en surface du support (couche de
15 diffusion) avec une distance interparticulaire de 1 à 50 nm (figure 3).

La réalisation en simultané des dépôts d'oxyde de chrome et de platine permet d'augmenter fortement le volume géométrique des particules catalytiques de platine dans une structure 3D apportée par l'oxyde de chrome (figure 4). Les propriétés intrinsèques
20 du chrome permettent par ailleurs de faciliter l'adsorption de l'oxygène.

Les caractérisations par électrochimie montrent une diminution de la surtension d'électrode pour la réaction de réduction de l'oxygène (figure 5). Les structures bi-métalliques ou multi-métalliques selon l'invention permettent donc de diminuer la
25 surtension d'électrode et d'améliorer les performances de la pile. Il en résulte une amélioration des propriétés de cinétique de catalyse de la réduction d'électrode à oxygène.

De par la nature chimique des particules déposées (métaux nobles et oxydes métalliques)
30 et de la morphologie des dépôts (grand nombre de sites actifs de taille nanométrique très bien dispersés), les couches actives mises en œuvre dans le cadre de l'invention apparaissent comme hautement performantes pour l'électrocatalyse des réactions générées au sein des réacteurs électrochimiques.

35 Les piles à combustible et les accumulateurs intégrant de telles cathodes font également partie de l'invention.

EXEMPLES DE REALISATION

L'invention et les avantages qui en découlent ressortiront mieux des exemples de réalisation qui suivent, à l'appui des figures annexées. Ces exemples ne sont toutefois en
5 aucun cas limitatifs.

- Figure 1 : Courbe de polarisation comparant les performances en pile d'une électrode avec C/Pt et une électrode avec comme catalyseur du platine déposé par DLI-MOCVD.
- 10 Figure 2 : Microscopie de l'interface de dépôt de chrome obtenu par DLI-MOCVD sur GDL E-tek.
- Figure 3 : Microscopie de l'interface d'électrode modifiée par un dépôt Pt-Cr par DLI-MOCVD sur GDL E-tek.
- Figure 4 : Microscopie de l'interface d'électrode modifiée par un dépôt Pt sur GDL
15 E-tek.
- Figure 5 : Courbes de polarisation des performances en réduction de l'oxygène d'une électrode Pt-Cr et d'une électrode Pt.

Les exemples présentés ci-dessous ont été réalisés à l'aide d'un dispositif de vaporisation commercialisé par la Société JIPELEC sous le nom de "*Inject, Système d'injection et*
20 *d'évaporation de précurseurs liquides purs ou sous forme de solutions*", couplé à une enceinte de dépôt chimique en phase vapeur.

Le dispositif JIPELEC comprend plusieurs parties : le réservoir de stockage de la solution chimique, un injecteur (essence, diesel) relié au réservoir de liquide par une ligne
25 d'alimentation et piloté par un dispositif de commande électronique, une ligne d'alimentation de gaz vecteur, et un dispositif de vaporisation (évaporateur).

L'enceinte de dépôt, qui contient le substrat à revêtir, comprend un système de chauffage,
30 une alimentation de gaz et des moyens de pompage et de régulation de pression.

L'enceinte de dépôt ainsi que le substrat sont portés à une température supérieure à celle de l'évaporateur, de façon à créer un gradient thermique positif. La solution chimique est introduite dans le réservoir maintenu sous pression (2 bars dans le cas présent), puis
35 envoyée au travers du ou des injecteurs par différence de pression dans l'évaporateur. Le débit d'injection est contrôlé en fréquence et en temps d'ouverture par l'injecteur.

Pour les exemples de dépôt ci-dessous, les nanoparticules de platine (Pt) sont réalisées sur substrat de couche de diffusion commerciale de type ELAT (produit E-Tek, commercialisé par De Nora). Les solutions chimiques de dépôt comprennent les précurseurs organo-métalliques, respectivement dans le toluène pour le $\text{Cr}(\text{CO})_6$ et dans le xylène pour le $\text{Pt}(\text{COD})$. Les températures de l'évaporateur et du substrat sont fixées respectivement à 140 et 290°C. Les autres conditions opératoires des exemples sont présentées dans le tableau I suivant :

	Concentration Mol/l	Fréquence injecteur (Hz) ; Inj 1(Pt)/inj2 (Cr)	Temps d'ouverture injecteur (ms)	Débits N2/O2 (cc)	Pression (Pas)	Temps de dépôts (min)
Essai 1 : dépôt de Pt seul	0.025	2/0	2	40/160	800	30
Essai 2 : Dépôt de Cr seul	0.02	0/4	2	40/160	800	30
Essai 3 : Dépôt de Pt-Cr	0,025 M (Pt(COD)), 0,02 M (Cr(CO) ₆)	2/4	2	40/160	800	30

Tableau I : Conditions opératoires appliquées pour les essais

10

Les dépôts réalisés par DLI-MOCVD sur une couche de diffusion E-tek ont été visualisés par microscopie. Les images correspondantes sont présentées sur les figure 2 (Cr, essai 2), 3 (Pt-Cr, essai 3) et 4 (Pt, essai 1), respectivement.

15

Les courbes de réduction d'électrode à oxygène présentées à la figure 5 ont été réalisées sur des cathodes selon l'invention, à savoir présentant une structure métallique nanoporeuse incorporant des particules nanométriques nanodispersées de catalyseur, déposées par le procédé DLI-MOCVD.

20

Ces courbes révèlent une diminution de la surtension de réaction de réduction d'électrode à oxygène de 200 mV. Le courant limite de réaction est plus important sur les électrodes bi-métalliques (Pt-Cr, essai 3), par rapport à la structure monométallique (Pt, essai 1). Ces résultats indiquent une plus grande dispersion du catalyseur noble actif et l'amélioration des phénomènes de cinétique catalytique par la présence d'oxyde de chrome.

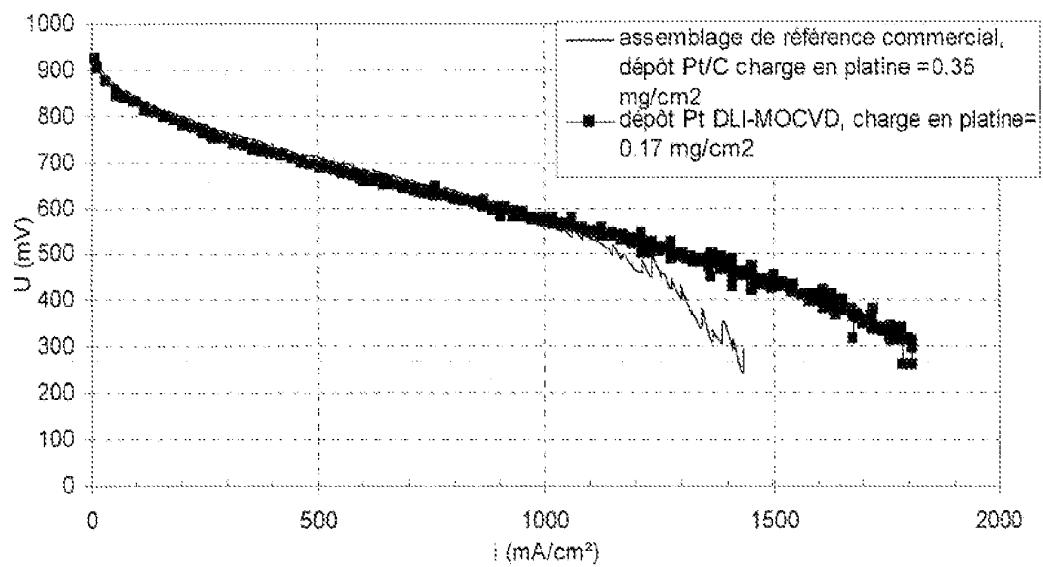
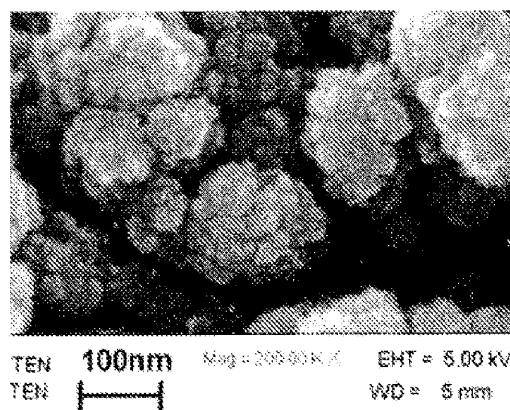
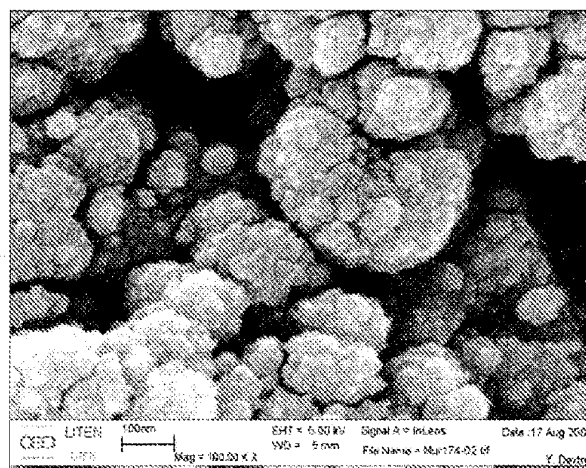
25

REVENDICATIONS

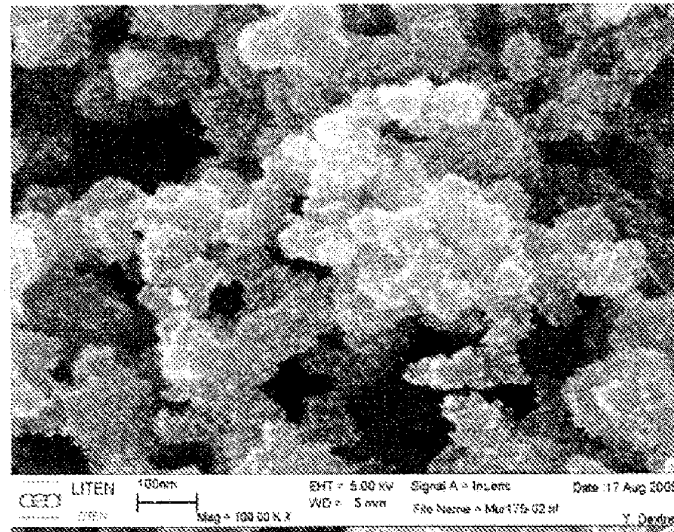
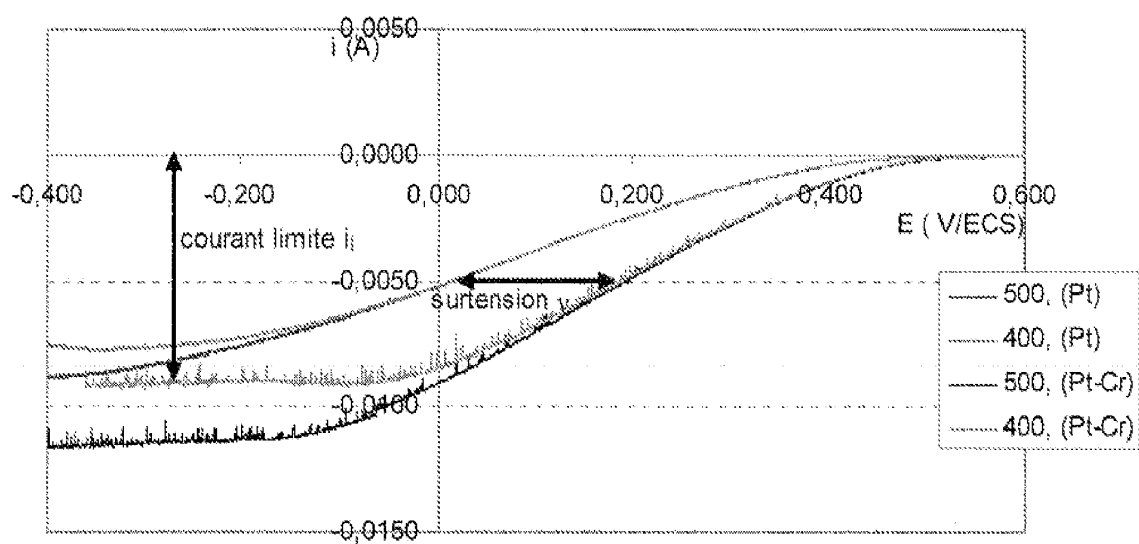
1. Cathode pour réacteur électrochimique comprenant une couche de diffusion et une couche catalytique, *caractérisée* en ce qu'elle présente des nanoparticules bi -
5 métalliques ou multi - métalliques, dispersées en contact direct avec la couche de diffusion, et en ce que l'un des métaux au moins se présente en tout ou en partie sous forme oxydée.
2. Cathode pour réacteur électrochimique selon la revendication 1, *caractérisée* en ce
10 que le métal se présentant en tout ou en partie sous forme oxydée est le chrome (Cr).
3. Cathode pour réacteur électrochimique selon l'une des revendications 1 et 2, *caractérisée* en ce que l'un des métaux au moins est un catalyseur,
15 préférentiellement du platine (Pt).
4. Cathode pour réacteur électrochimique selon la revendication 3, *caractérisée* en ce
20 que la charge en platine sur la couche de diffusion est inférieure ou égale à 0,2 mg/cm².
5. Cathode pour réacteur électrochimique selon l'une des revendications 1 à 4, *caractérisée* en ce que la couche de diffusion est réalisée en carbone poreux.
6. Cathode pour réacteur électrochimique selon la revendication 5, *caractérisée* en ce
25 que le carbone poreux est constitué de nanotubes de carbone.
7. Cathode pour réacteur électrochimique selon l'une des revendications 1 à 6, *caractérisée* en ce que le diamètre des nanoparticules de catalyseur est inférieur à
30 100 nm, préférentiellement compris entre 1 et 50 nm.
8. Pile à combustible comprenant au moins une cathode selon l'une des revendications 1 à 7.
9. Accumulateur comprenant au moins une cathode selon l'une des revendications 1 à
35 7.
10. Procédé de fabrication d'une cathode pour réacteur électrochimique selon l'une des revendications 1 à 7, *caractérisé* en ce que l'étape de dépôt du catalyseur sur la couche de diffusion de la cathode est réalisée par procédé DLI-MOCVD.

11. Procédé de fabrication d'une cathode pour réacteur électrochimique selon la revendication 10, *caractérisé* en ce que les métaux entrant dans la constitution du catalyseur sont co - déposés.
- 5 12. Procédé de fabrication d'une cathode pour réacteur électrochimique selon la revendication 11, *caractérisé* en ce que les précurseurs des métaux sont dissous dans des solvants.
- 10 13. Procédé de fabrication d'une cathode pour réacteur électrochimique selon l'une des revendications 10 à 12, *caractérisé* en ce que le dépôt du catalyseur est réalisé à une température inférieure à 400°C.
- 15 14. Procédé de fabrication d'une cathode pour réacteur électrochimique selon l'une des revendications 10 à 13, *caractérisé* en ce que le dépôt par DLI-MOCVD est réalisé avec assistance plasma.

1/2

**Figure 1****Figure 2****Figure 3**

2/2

**Figure 4****Figure 5**



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 675551
FR 0650398

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	JP 2004 283774 A (KAKEN K.K.) 14 octobre 2004 (2004-10-14)	1,3,8	H01M4/86 H01M4/92 H01M4/96 H01M4/88
Y	* abrégé *	10-14	

D,X	WO 03/015199 A (MICROCOATING TECHNOLOGIES INC.) 20 février 2003 (2003-02-20)	1,3,8	
Y	P. 3, lignes 11-29; Exemples 1-3; Fig. 1-2; Revendications 1, 13-15, 21-23 & 25	10-14	

Y	G.A. BATTISTON ET AL.: "PLATINUM NANO ELECTRODES EMBEDDED IN AN INSULATING ALUMINA MATRIX: AN INNOVATIVE APPROACH" CHEMICAL VAPOR DEPOSITION, vol. 11, no. 4, avril 2005 (2005-04), pages 187-190, XP001227865 ISSN: 0948-1907	10-14	
A	* le document en entier *	1-9	

A	WO 2005/001967 A (SYMYX TECHNOLOGIES INC.; HONDA MOTOR CO., LTD.) 6 janvier 2005 (2005-01-06) P. 4, ligne 27 - P. 6, ligne 6; Exemples; P. 36-38, Tables A-D & P. 46-50, Table E; Revendications 1-6, 12, 19 & 22	1-14	
			H01M C25B B01J C23C
A	EP 1 175 948 A2 (OMG AG & CO. KG.) 30 janvier 2002 (2002-01-30) P. 2, paragraphe [0007]; P. 3, paragraphes [0012]-[0014]; P. 4, paragraphe [0019]; Exemple 4; Revendications 1 & 13-20	1-14	

A	US 4 677 092 A (INTERNATIONAL FUEL CELLS CORP.) 30 juin 1987 (1987-06-30) Col. 2, lignes 15-28; Col. 6, lignes 14-31; Exemples 1-4; Revendications 1, 5, 14 & 16	1-14	

-/--			
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
13 octobre 2006		Masson, Jean-Pierre	
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			



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 675551
FR 0650398

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	US 4 316 944 A (UNITED TECHNOLOGIES CORP.) 23 février 1982 (1982-02-23) Col. 3, lignes 26-36; Col. 4, lignes 36-46; Exemple 1; Revendications 1 & 4-6 -----	1-14	
A	M.K. MIN ET AL.: "Particle size and alloying effects of Pt-based alloy catalysts for fuel cell applications" ELECTROCHIMICA ACTA, vol. 45, no. 25-26, 31 août 2000 (2000-08-31), pages 4211-4217, XP004227702 ISSN: 0013-4686 * le document en entier * -----	1-14	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
13 octobre 2006		Masson, Jean-Pierre	
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 0650398 FA 675551**

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 **13-10-2006**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 2004283774 A	14-10-2004	AUCUN	
WO 03015199 A	20-02-2003	EP 1348241 A1	01-10-2003
WO 2005001967 A	06-01-2005	AUCUN	
EP 1175948 A2	30-01-2002	BR 0103322 A	26-03-2002
		CA 2354239 A1	29-01-2002
		DE 10037071 A1	21-02-2002
		JP 2002146235 A	22-05-2002
		US 2006188772 A1	24-08-2006
		US 2002034675 A1	21-03-2002
US 4677092 A	30-06-1987	AUCUN	
US 4316944 A	23-02-1982	AU 537051 B2	31-05-1984
		AU 7199681 A	26-11-1981
		BE 889143 A1	01-10-1981
		BR 8103859 A	09-03-1982
		CA 1161824 A1	07-02-1984
		CH 647163 A5	15-01-1985
		DE 3122786 A1	13-05-1982
		DK 240781 A	19-12-1981
		FR 2484865 A1	24-12-1981
		GB 2078254 A	06-01-1982
		IL 63056 A	31-05-1984
		IT 1138432 B	17-09-1986
		JP 1247104 C	16-01-1985
		JP 57027132 A	13-02-1982
		JP 59019731 B	08-05-1984
		NL 8102812 A	18-01-1982
		SE 445613 B	07-07-1986
		SE 8103770 A	19-12-1981