

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 13.09.21.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 17.03.23 Bulletin 23/11.

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) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-
MIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES Etablis-
sement public à caractère industriel et commercial —
FR.

72 Inventeur(s) : YVENAT Marie-Eve, AZAIS Philippe,
CHAVILLON Benoît, MAYOUSSE Eric et PERDU
Fabien.

73 Titulaire(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-
MIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES Etablis-
sement public à caractère industriel et commercial.

74 Mandataire(s) : CABINET NONY.

54 Procédé de formation d'un supercondensateur hybride au potassium.

57 Procédé de formation d'un supercondensateur hy-
bride au potassium

Procédé de formation d'un supercondensateur hybride
au potassium, comportant : a) la fourniture du superconden-
sateur hybride au potassium comportant : - une électrode
négative comportant du graphite, - une électrode positive
comportant du carbone activé, - un électrolyte comportant
un sel de potassium,

b) une charge à courant constant du supercondensateur
à un régime compris entre Cx/50 et Cx/2, jusqu'à une ten-
sion de coupure de charge comprise entre 3,0 V et 3,3 V, c)
un maintien du supercondensateur à la tension de coupure
de charge jusqu'à ce que le courant de fuite soit compris
entre Cx/2000 et Cx/500, d) une décharge du superconden-
sateur à courant constant à un régime compris entre Cx/50
et Cx, jusqu'à une tension de coupure de décharge com-
prise entre 0 V et 2 V,

le procédé comportant en outre un dégazage du super-
condensateur après l'une des étapes b) à d).

Figure pour l'abrégi : pas de figure



Description

Titre de l'invention : Procédé de formation d'un supercondensateur hybride au potassium

Domaine technique

[0001] La présente invention concerne un procédé de formation d'un supercondensateur hybride au potassium.

Technique antérieure

[0002] Les supercondensateurs constituent des dispositifs à stockage d'énergie fournissant une densité de puissance et une densité d'énergie intermédiaires entre celles fournies par des batteries électrochimiques et par des condensateurs électrolytiques classiques. En outre, ils restituent plus rapidement de l'énergie qu'une batterie électrochimique.

[0003] Il est connu des supercondensateurs symétriques, dont les électrodes positive et négative sont à base de carbone activé et l'électrolyte est à base de tétraéthylammonium tétrafluoroborate (TEABF₄). Ces supercondensateurs symétriques présentent une forte densité de puissance, une cyclabilité élevée mais une densité d'énergie faible liée à la capacité moyenne du supercondensateur (celle-ci étant de l'ordre de 8 Wh/kg) et à la tension de fonctionnement.

[0004] En vue de répondre à la demande d'accroissement de la densité d'énergie, des supercondensateurs ont été développés se situant entre les supercondensateurs symétriques classiquement utilisés à base de carbone activé et les batteries. De tels condensateurs sont dits asymétriques ou hybrides. Une des électrodes, classiquement, l'électrode négative, est spécifiquement constituée à partir d'un matériau de batterie rechargeable et l'autre, classiquement l'électrode positive, est constituée à base de carbone activé, l'électrolyte situé entre ces deux électrodes étant classiquement aqueux et comportant généralement des sels de lithium en solution.

[0005] Le stockage de charges dans un supercondensateur hybride se produit au niveau de l'électrode négative par le biais d'une réaction redox, tandis que le stockage de charges au niveau de l'électrode positive se produit par le biais de la formation d'une double-couche électrochimique.

[0006] La demande FR 3 005 199 A1 décrit un exemple de supercondensateur hybride dit au potassium, comportant une électrode négative comportant du graphite, une électrode positive comportant du carbone activé et un électrolyte comportant au moins un sel de potassium.

[0007] Les premiers cycles d'utilisation, appelés « formation », d'un système électrochimique tel qu'un supercondensateur hybride, sont essentiels pour assurer son bon fonctionnement à long terme.

- [0008] La formation de référence, correspondant à 5 cycles de charge/décharge à C_x ou $5C_y$ (C_x et C_y étant respectivement la capacité de formation du composé d'intercalation KC_8 et la capacité de la cellule) de 0,5 à 3,5 V, utilisée jusqu'ici donne lieu à une dispersion et une instabilité des performances en cyclage, avec des capacités déchargées qui diminuent puis augmentent drastiquement en quelques milliers de cycles pour atteindre des valeurs très supérieures aux supercondensateurs symétriques.
- [0009] Les demandes WO 2016/168496 A1, WO 2016/059907 A1, CN 106797022 A, US 2018/254524 A1 et DE 10 2018 105613 A1 décrivent des formulations d'électrodes et de compositions d'électrolytes pour des systèmes fonctionnels à base de potassium, tels que des batteries potassium-ion, condensateurs voire supercondensateurs hybrides au potassium, sans préciser toutefois d'étape de formation des électrodes.
- [0010] La demande WO 2020/125560 A1 décrit une étape de pré-potassiation comportant la mise en œuvre de potassium métal pour réaliser une couche de passivation en potassium à la surface de l'électrode négative comportant du graphite.

Exposé de l'invention

- [0011] Il existe donc un besoin pour améliorer la stabilité et la reproductibilité des performances en cyclage des supercondensateurs au potassium, qui soit simple et peu coûteux à mettre en œuvre.

Résumé de l'invention

- [0012] L'invention a ainsi pour objet un procédé de formation d'un supercondensateur hybride au potassium, le procédé comportant :
- a) la fourniture du supercondensateur hybride au potassium comportant :
 - une électrode négative comportant du graphite,
 - une électrode positive comportant du carbone activé,
 - un électrolyte comportant au moins un sel de potassium,
 - b) une charge à courant constant du supercondensateur à un régime compris entre $C_x / 50$ et $C_x / 2$ ou entre $C_y / 10$ et $2,5C_y$, jusqu'à une tension de coupure de charge comprise entre 3,0 V et 3,3 V, C_x étant la capacité de formation du composé d'intercalation KC_8 et C_y la capacité de la cellule électrolytique,
 - c) un maintien du supercondensateur à la tension de coupure de charge jusqu'à ce que le courant de fuite soit compris entre $C_x / 2000$ et $C_x / 500$,
 - d) une décharge du supercondensateur à courant constant à un régime compris entre $C_x / 50$ et C_x ou entre $C_y / 10$ et $5C_y$, jusqu'à une tension de coupure de décharge comprise entre 0 V et 2 V, de préférence égale à 0,5 V,
- le procédé comportant en outre un dégazage du supercondensateur après l'une des étapes b) à d).
- [0013] Le maintien sous tension continue d'un supercondensateur est habituellement utilisé

pour le maintenir à l'état chargé en compensant les phénomènes d'autodécharge et donc pour simuler son vieillissement et observer la chute de ses performances en cyclage. De façon surprenante et contre toute attente, les inventeurs ont constaté que le maintien sous tension continue du supercondensateur au moyen du procédé selon l'invention permet d'obtenir des performances en cyclage reproductibles et stables, notamment à long terme, avec des densités d'énergie élevées, notamment supérieures à 12 Wh/kg_{cœur électrochimique}.

- [0014] Le procédé selon l'invention est par ailleurs à bas coût et de mise en œuvre aisée, avec un nombre d'étapes limité. De plus, il ne nécessite pas d'étape complexe de pré-potassiation telle que décrite dans la technique antérieure.
- [0015] L'électrode positive est le siège de la formation de la double-couche électrochimique. L'électrode négative est le siège d'une réaction redox impliquant une intercalation du potassium présent dans l'électrolyte. Par exemple, l'intercalation peut se produire pour que la composition en potassium soit au plus égale à KC_8 , par exemple, allant de KC_{64} à KC_8 et avantageusement correspondant à KC_{48} ou à KC_{16} .
- [0016] La capacité de formation du composé d'intercalation KC_8 , dénommée C_x , est égale à 5 fois la capacité de la cellule électrolytique C_y . La cellule électrolytique comporte l'électrode négative, l'électrode positive et l'électrolyte.
- [0017] La tension du supercondensateur hybride au potassium de l'étape a) peut être comprise entre 50 mV et 500 mV, de préférence entre 100 mV et 300 mV.
- [0018] De préférence, la tension de coupure de charge de l'étape b) est comprise entre 3,1 V et 3,3 V, étant par exemple de 3,2 V.
- [0019] De préférence, la durée de l'étape c) de maintien du supercondensateur à la tension de coupure de charge est comprise entre 22 heures et 26 heures, par exemple est de 24 heures.
- [0020] Au moins une, de préférence toutes les étapes b) à d), peuvent être mises en œuvre à une température comprise entre 15 °C et 30 °C, de préférence comprise entre 20 °C et 25 °C, mieux comprise entre 21 °C et 24 °C, par exemple à une température de 23 °C. Il est ainsi possible de mettre en œuvre le procédé selon l'invention sans étape de chauffage du supercondensateur hybride au potassium.
- [0021] La charge à l'étape b) peut être effectuée à un régime compris entre $C_x/15$ et $C_x/5$ ou entre $C_y/3$ et C_y , de préférence à un régime $C_x/10$ ou $C_y/2$.
- [0022] La décharge à l'étape d) peut être effectuée à un régime compris entre $C_x/15$ et $C_x/5$ ou entre $C_y/3$ et C_y , de préférence à un régime $C_x/10$ ou $C_y/2$.
- [0023] La durée de maintien à l'étape c) peut être comprise entre 15 heures et 30 heures, voire comprise entre 20 heures et 28 heures, notamment de 24 heures.
- [0024] Le courant de fuite en fin d'étape c) peut être compris entre $C_x/2000$ et $C_x/500$ ou entre $C_y/400$ et $C_y/100$, de préférence est égal à $C_x/1000$ ou $C_y/200$.

Dégazage

- [0025] Le dégazage consiste en l'élimination de tout ou partie du ou des gaz présents au sein du supercondensateur hybride au potassium. Ce ou ces gaz peuvent avoir été produits à l'étape b), c) et/ou d). Il peut s'agir de produits de réactions électrochimiques liés à la formation d'une couche de passivation à l'électrode négative et/ou à des réactions parasites entre l'électrolyte et les groupes fonctionnels de l'électrode positive.
- [0026] L'étape de dégazage limite le vieillissement prématuré du supercondensateur. Elle permet d'éviter notamment que des pores de l'électrodes ne soient remplis de gaz et deviennent non fonctionnels, ce qui résulterait en une chute des performances brutales du supercondensateur.
- [0027] Le dégazage du supercondensateur peut être effectué après chacune des étapes b) à d).
- [0028] Notamment, le dégazage du supercondensateur peut être effectué après l'étape d).

Electrode positive

- [0029] De préférence, l'électrode positive est une électrode capacitive.
- [0030] De préférence, l'électrode positive est poreuse.

Electrode négative

- [0031] De préférence, le graphite de l'électrode négative est apte à intercaler le potassium. Il peut s'agir en particulier de graphite particulière, dont la taille médiane de particules est de 50 μm cette taille de particules étant mesurée par granulométrie laser D50.
- [0032] Le potassium a ainsi la capacité de s'intercaler dans le graphite de l'électrode négative, à des stades élevés de charge, de sorte que la composition corresponde au plus à KC_8 .

Electrolyte

- [0033] De préférence, l'électrolyte est non aqueux.
- [0034] Le au moins un sel de potassium présent dans l'électrolyte peut être en solution dans au moins un solvant organique.
- [0035] Le au moins un sel de potassium peut être choisi parmi KClO_4 , KBF_4 , KPF_6 , le bis(trifluorométhanesulfonyl)imide de potassium (connu sous l'abréviation KTFSI), le bis(fluorosulfonyl)imide de potassium (connu sous l'abréviation KFSI), le bis(oxalato)borate de potassium (connu sous l'abréviation KBOB), KSCN , KSbF_6 , KAsF_6 , KAlCl_4 , KSiF_6 , KSO_3CF_3 et les mélanges de ceux-ci, de préférence choisi parmi KClO_4 , KBF_4 , KPF_6 et les mélanges de ceux-ci.
- [0036] Le au moins un sel de potassium présent dans l'électrolyte peut être en solution dans au moins un solvant choisi parmi les solvants carbonates, les solvants éthers linéaires, les solvants nitriles, les solvants lactones, les solvants amides et les mélanges de ceux-ci, de préférence choisi parmi le carbonate de propylène, le carbonate d'éthylène, le

diéthylcarbonate, le diméthylcarbonate, le diméthoxyéthane, l'acétonitrile, la γ -butyrolactone, le diméthylformamide et les mélanges de ceux-ci.

Brève description des dessins

- [0037] L'invention pourra être mieux comprise à la lecture de la description détaillée qui va suivre, d'exemples de mise en œuvre non limitatifs de celle-ci, et à l'examen du dessin annexé, sur lequel :
- [0038] [Fig.1] la [Fig.1] représente des résultats de performances en cyclage d'un supercondensateur hybride au potassium ayant été soumis à un procédé de formation hors invention,
- [0039] [Fig.2] la [Fig.2] représente des résultats de performances en cyclage d'un supercondensateur hybride au potassium ayant été soumis à un autre procédé de formation hors invention,
- [0040] [Fig.3] la [Fig.3] représente des résultats de performances en cyclage d'un supercondensateur hybride au potassium ayant été soumis à un procédé de formation selon l'invention, et
- [0041] [Fig.4] la [Fig.4] représente des résultats d'essais comparatifs évaluant l'influence de chaque étape du procédé selon l'invention.

Description détaillée

- [0042] On a représenté aux figures 1 à 4 des résultats de performances en cyclage d'un supercondensateur hybride au potassium ayant été soumis à un procédé de formation hors ou selon invention. Les courbes représentent la densité d'énergie mesurée en fonction du nombre de cycles. Dans ces essais, le cyclage est réalisé à un régime de $20C_x$ ou $100C_y$.
- [0043] On a représenté à la [Fig.1] les résultats de performances en cyclage de trois supercondensateurs hybrides au potassium ayant été soumis à un même procédé de formation de référence hors invention.
- [0044] Dans ces essais, le procédé de formation de référence utilisé correspond à cinq cycles de charge/décharge à C_x ou $5C_y$ de 0,5 à 3,5 V.
- [0045] On voit sur la [Fig.1] que les trois courbes donnent lieu à une dispersion et une instabilité des performances en cyclage, avec des densités d'énergie qui diminuent puis augmentent drastiquement en quelques milliers de cycles pour atteindre des valeurs de densité d'énergie comprises entre 12 et 13 Wh/kg_{cœur électrochimique}, c'est-à-dire très supérieures aux valeurs obtenues avec les supercondensateurs symétriques, encore appelés conventionnels, qui sont de l'ordre de 8 Wh/kg_{cœur électrochimique}.
- [0046] On a représenté à la [Fig.2] des résultats de performances en cyclage de trois supercondensateurs hybrides au potassium ayant été soumis à un même procédé de formation hors invention constitué de premiers cycles réalisés à un régime $C_x/10$ ou $C_y /$

2 et à une température d'environ 23 °C.

- [0047] On voit sur la [Fig.2] que les courbes sont reproductibles et donc que la dispersion observée à la [Fig.1] est significativement diminuée. Cependant, les valeurs de densité d'énergie qui sont comprises entre 10 et 11 Wh/kg_{cœur électrochimique} sont inférieures aux valeurs obtenues à la [Fig.1]. Par ailleurs, les performances en cyclage à long terme du supercondensateur demeurent instables.
- [0048] On a représenté à la [Fig.3] des résultats de performances en cyclage de quatre supercondensateurs hybrides au potassium ayant été soumis à un même exemple de mise en œuvre du procédé de formation selon l'invention.
- [0049] Dans ces essais, l'exemple de mise en œuvre du procédé de formation selon l'invention utilisé comprend la succession :
- d'une charge à courant constant du supercondensateur à un régime de $C_x/10$ ou $C_y/2$ jusqu'à une tension de coupure de charge de 3,2 V,
 - d'un maintien du supercondensateur à la tension de coupure de charge de 3,2 V pendant une durée de maintien de 24 heures,
 - d'une décharge du supercondensateur jusqu'à une tension de coupure de décharge de 0,5 V, et
 - d'un dégazage du supercondensateur.
- [0050] On voit sur la [Fig.3] que les courbes sont à la fois reproductibles et stables, avec des valeurs de densité d'énergie élevées, comprises entre 12 et 14 Wh/kg_{cœur électrochimique}.
- [0051] On a représenté à la [Fig.4] des résultats d'essais comparatifs évaluant l'influence de chaque étape du procédé selon l'invention.
- [0052] La légende de la [Fig.4] est la suivante.
- [0053] La courbe 1 correspond à un exemple de mise en œuvre du procédé selon l'invention.
- [0054] La courbe 2 correspond à un exemple de mise en œuvre du procédé selon l'invention sans l'étape b).
- [0055] La courbe 3 correspond à un exemple de mise en œuvre du procédé selon l'invention sans le dégazage.
- [0056] La courbe 4 correspond à un exemple de mise en œuvre du procédé selon l'invention sans l'étape b) qui est remplacée par une étape de charge à courant constant du supercondensateur à un régime supérieur à $C/2$ (5 mA), jusqu'à une tension de coupure de charge comprise entre 3,0 V et 3,3 V.
- [0057] La courbe 5 correspond à un exemple de mise en œuvre du procédé selon l'invention sans l'étape c) qui est remplacée par une étape de maintien du supercondensateur à la tension de coupure de charge jusqu'à ce que le courant de fuite soit égal à 10 μ A.
- [0058] On voit sur la [Fig.4] que les meilleures performances en cyclage, en termes de densité d'énergie, de stabilité et de reproductibilité, sont obtenues avec la courbe 1 qui correspond à un exemple de mise en œuvre du procédé de formation selon l'invention.

En effet, les essais montrent que les valeurs de densité d'énergie pour les courbes 2 à 5 ne dépassent pas sur le long terme $12 \text{ Wh/kg}_{\text{cœur électrochimique}}$.

[0059] Bien évidemment, l'invention n'est pas limitée à l'exemple de mise en œuvre du procédé présenté à titre illustratif et non limitatif.

Revendications

- [Revendication 1] Procédé de formation d'un supercondensateur hybride au potassium, le procédé comportant :
- a) la fourniture du supercondensateur hybride au potassium comportant :
 - une électrode négative comportant du graphite,
 - une électrode positive comportant du carbone activé,
 - un électrolyte comportant au moins un sel de potassium,
 - b) une charge à courant constant du supercondensateur à un régime compris entre $C_x/50$ et $C_x/2$, jusqu'à une tension de coupure de charge comprise entre 3,0 V et 3,3 V, C_x étant la capacité de formation du composé d'intercalation KC_8 ,
 - c) un maintien du supercondensateur à la tension de coupure de charge jusqu'à ce que le courant de fuite soit compris entre $C_x/2000$ et $C_x/500$,
 - d) une décharge du supercondensateur à courant constant à un régime compris entre $C_x/50$ et C_x , jusqu'à une tension de coupure de décharge comprise entre 0 V et 2 V,
- le procédé comportant en outre un dégazage du supercondensateur après l'une des étapes b) à d).
- [Revendication 2] Procédé selon la revendication 1, au moins une, de préférence toutes les étapes b) à d), étant mises en œuvre à une température comprise entre 15 °C et 30 °C, de préférence comprise entre 20 °C et 25 °C.
- [Revendication 3] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, la charge à l'étape b) et la décharge à l'étape d) étant effectuées à un régime compris entre $C_x/15$ et $C_x/5$, de préférence à un régime $C_x/10$.
- [Revendication 4] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, la durée de maintien à l'étape c) étant comprise entre 20 heures et 28 heures, étant notamment de 24 heures.
- [Revendication 5] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, le courant de fuite en fin d'étape c) étant égal à $C_x/1000$.
- [Revendication 6] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, le dégazage du supercondensateur étant effectué après l'étape d).
- [Revendication 7] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, l'électrolyte étant non aqueux.
- [Revendication 8] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le au moins un sel de potassium présent dans l'électrolyte est en solution dans au moins un solvant organique.
- [Revendication 9] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans

lequel le au moins un sel de potassium présent dans l'électrolyte est choisi parmi KClO_4 , KBF_4 , KPF_6 , le bis(trifluorométhanesulfonyl)imide de potassium, le bis(fluorosulfonyl)imide de potassium, le bis(oxalato)borate de potassium, KSCN , KSbF_6 , KAsF_6 , KAlCl_4 , KSiF_6 , KSO_3CF_3 et les mélanges de ceux-ci, de préférence choisi parmi KClO_4 , KBF_4 , KPF_6 et les mélanges de ceux-ci.

[Revendication 10] Procédé selon la revendication précédente, dans lequel le au moins un sel de potassium est en solution dans au moins un solvant choisi parmi les solvants carbonates, les solvants éthers linéaires, les solvants nitriles, les solvants lactones, les solvants amides et les mélanges de ceux-ci, de préférence choisi parmi le carbonate de propylène, le carbonate d'éthylène, le diéthylcarbonate, le diméthylcarbonate, le diméthoxyéthane, l'acétonitrile, la γ -butyrolactone, le diméthylformamide et les mélanges de ceux-ci.

[Fig. 1]

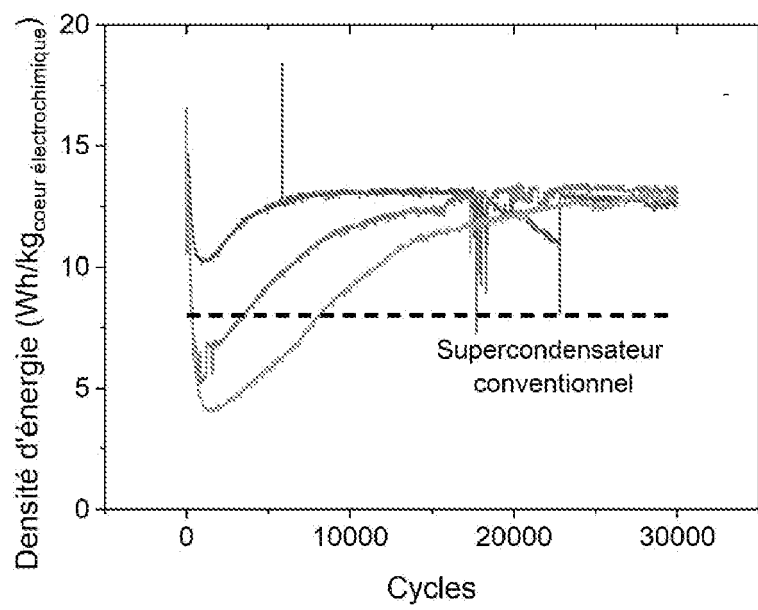


Fig. 1

[Fig. 2]

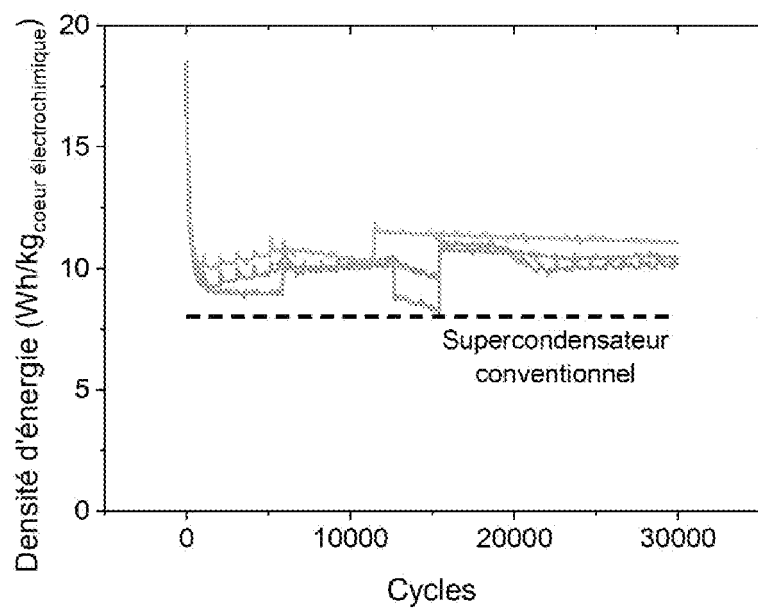


Fig. 2

[Fig. 3]

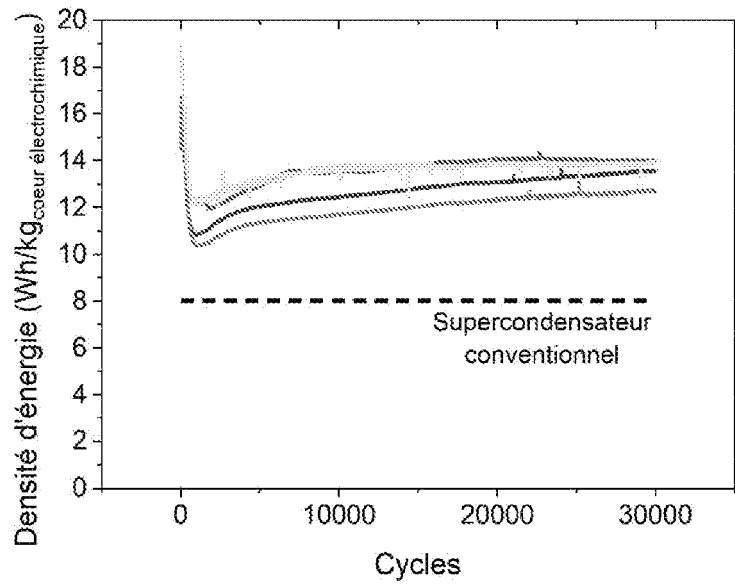


Fig. 3

[Fig. 4]

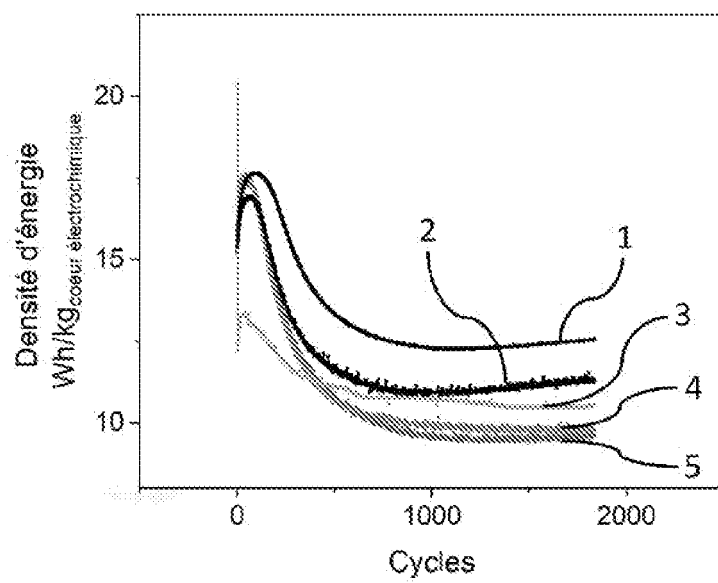


Fig. 4

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 897865
FR 2109574

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 2018/135627 A1 (UNIV TOKYO SCIENCE FOUND [JP]) 26 juillet 2018 (2018-07-26) * alinéas [0011], [0027], [0038]; revendication 1 *	1-10	H01G11/04 H01G11/28
A	EP 3 534 443 A1 (UNIV TOKYO SCIENCE FOUND [JP]) 4 septembre 2019 (2019-09-04) * alinéas [0120], [0121] *	1-10	
A, D	WO 2016/168496 A1 (UNIV OREGON STATE [US]) 20 octobre 2016 (2016-10-20) * figure 14 *	1-10	
A	US 6 087 043 A (TOSSICI ROBERTO [IT] ET AL) 11 juillet 2000 (2000-07-11) * revendication 1 *	1-10	
A	CN 111 584 248 A (UNIV HUNAN) 25 août 2020 (2020-08-25) * revendication 1 *	1-10	
A	EP 3 848 949 A1 (FUNDACION CENTRO DE INVESTIG COOPERATIVA DE ENERGIAS ALTERNATIVAS CIC) 14 juillet 2021 (2021-07-14) * alinéa [0067] *	1-10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
A	JP 2020 145061 A (UNIV OF SCIENCE TOKYO) 10 septembre 2020 (2020-09-10) * alinéas [0070], [0071] *	1-10	H01G
A	US 2012/115035 A1 (OTA NOBUHIRO [JP] ET AL) 10 mai 2012 (2012-05-10) * alinéa [0281] *	1-10	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
28 juin 2022		Lescop, Emmanuelle	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		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	
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			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2109574 FA 897865**

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 **28-06-2022**
 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 2018135627 A1	26-07-2018	JP 6966760 B2	17-11-2021
		JP WO2018135627 A1	21-11-2019
		US 2021358695 A1	18-11-2021
		WO 2018135627 A1	26-07-2018
EP 3534443 A1	04-09-2019	CN 110024187 A	16-07-2019
		EP 3534443 A1	04-09-2019
		JP 7007537 B2	24-01-2022
		JP WO2018097109 A1	17-10-2019
		KR 20190077555 A	03-07-2019
		US 2019280299 A1	12-09-2019
		WO 2018097109 A1	31-05-2018
WO 2016168496 A1	20-10-2016	AUCUN	
US 6087043 A	11-07-2000	AU 6240496 A	15-01-1997
		EP 0834202 A1	08-04-1998
		IT RM950411 A1	16-12-1996
		US 6087043 A	11-07-2000
		WO 9700539 A1	03-01-1997
CN 111584248 A	25-08-2020	AUCUN	
EP 3848949 A1	14-07-2021	EP 3848949 A1	14-07-2021
		WO 2021140149 A1	15-07-2021
JP 2020145061 A	10-09-2020	AUCUN	
US 2012115035 A1	10-05-2012	CA 2801023 A1	08-12-2011
		CN 102947977 A	27-02-2013
		EP 2579364 A1	10-04-2013
		KR 20130116791 A	24-10-2013
		TW 201208188 A	16-02-2012
		US 2012115035 A1	10-05-2012
		US 2016049661 A1	18-02-2016
		WO 2011152280 A1	08-12-2011