

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication : 2 998 577

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

②① N° d'enregistrement national : 12 61358

⑤① Int Cl⁸ : C 09 K 3/32 (2013.01), B 01 J 20/28

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 28.11.12.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 30.05.14 Bulletin 14/22.

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 :

⑦① Demandeur(s) : PREVOR INTERNATIONAL Société à
responsabilité limitée — FR.

⑦② Inventeur(s) : NEEL MATHILDE, MATHIEU
LAURENCE, BLOMET JOEL et MÉYER MARIE-
CLAUDE.

⑦③ Titulaire(s) : PREVOR INTERNATIONAL Société à
responsabilité limitée.

⑦④ Mandataire(s) : CABINET PLASSERAUD.

⑤④ COMPOSITION DE DEPOLLUTION ET SON UTILISATION.

⑤⑦ La présente invention concerne une composition com-
prenant (a) au moins un agent neutralisant, (b) au moins un
agent absorbant, et (c) au moins un agent texturant, carac-
térisée en ce que ledit agent texturant est un amphotère
dont les deux pKa (pKa1 et pKa2, pKa1 étant inférieur à
pKa2) remplissent les conditions suivantes :

$pK_{a1} > 2$,
 $pK_{a2} < 12$, et
 $5 < (pK_{a1} + pK_{a2}) / 2 < 10$.
et son utilisation pour la dépollution.

FR 2 998 577 - A1



Composition de dépollution et son utilisation

Domaine de l'invention

La présente invention est relative à une composition
5 de dépollution et son utilisation pour lutter contre les
pollutions chimiques provoquées par des déversements
intempestifs de liquides acides ou basiques.

De nos jours, nous sommes de plus en plus exposés
aux pollutions chimiques, dans notre environnement, dans
10 notre alimentation et au travail. En cas d'accident, ces
polluants chimiques posent potentiellement des problèmes
de pollution et de sécurité à différents échelles. Par
exemple, un accident routier d'un camion transportant des
matières premières toxiques ou dangereuses peut provoquer
15 une pollution environnementale ou des dégâts sur la
route. Dans l'industrie ou dans le laboratoire, une
erreur de manipulation d'un bidon contenant une matière
première toxique ou dangereuse peut provoquer des
blessures des personnels ou l'endommagement des
20 dispositifs et installations. Ainsi la maîtrise rapide
des pollutions est primordiale dans de nombreuses
situations.

Les liquides acides et basiques, qui sont des
produits chimiques généralement corrosifs, plus ou moins
25 agressifs, sont largement utilisés dans les laboratoires
et dans différentes industries.

En cas d'accident, ces liquides peuvent provoquer
notamment une corrosion des matériels et des brûlures de
contact.

30 La dépollution des liquides acides et basiques peut
être faite par leur neutralisation et leur absorption
simultanément.

L'art antérieur

De nombreuses compositions pour dépolluer des liquides acides et basiques existent. Ainsi, des compositions absorbantes comprenant des nanoparticules, par exemple Fast Act®, ont connu un développement important au cours de ces dernières années. Bien que ces compositions soient efficaces contre les pollutions chimiques liquides et gazeuses, elles provoquent des réactions fortement exothermiques, elles sont irritantes mais présentent également des risques de toxicité liés à la présence de nanoparticules.

Une composition comprenant l'acide citrique et un polymère absorbant (cellulose) a aussi été mise sur le marché, par exemple sous la marque Neutrabase. Cette composition est non seulement irritante, mais elle donne un résidu sous forme de gel collant, qui n'est pas facile à ramasser.

Une composition comprenant de l'acide citrique, de l'amidon, et de la silice a aussi été mise sur le marché, par exemple sous la marque Neutrakit®. On peut également citer une composition comprenant du carbonate de calcium, du carbonate de sodium et de l'oxyde de magnésium (Neutrabsorb®), et une composition comprenant 50% de carbonate de potassium (Chemizorb H+®). Ces compositions sont irritantes et provoquent des réactions dont l'exothermie est importante.

Ainsi, à ce jour, il n'existe pas de composition de dépollution:

- (1) qui soit non irritante et non toxique, c'est-à-dire qui ne nécessite aucun étiquetage spécifique,
- (2) qui permette une neutralisation et une absorption des polluants acides ou basiques satisfaisantes,

(3) qui ne soit pas nocive ou dangereuse lors de son utilisation,

(4) qui forme avec le polluant un résidu facile à ramasser, et

5 (5) qui permette un coût faible de dépollution et de ramassage des résidus obtenus.

En effet, ces cinq critères peuvent être contradictoires.

10 Or les présents inventeurs ont eu le mérite de trouver une composition de dépollution qui présente un excellent compromis entre ces différents critères (1)-(5).

La présente invention

15 Ainsi l'invention porte une composition de dépollution comprenant :

(a) au moins un agent neutralisant,

(b) au moins un agent absorbant, et

(c) au moins un agent texturant,

20 caractérisée en ce que ledit agent texturant est un amphotère dont les deux pKa (pKa₁ et pKa₂, pKa₁ étant inférieur à pKa₂) remplissent les conditions suivantes :

$$pKa_1 > 2,$$

$$pKa_2 < 12, \text{ et}$$

$$5 < (pKa_1 + pKa_2)/2 < 10.$$

25 A la connaissance des inventeurs, une telle composition n'a jamais été divulguée dans l'art antérieur.

30 Par « dépollution », on entend la neutralisation complète et l'absorption complète des polluants liquides acides ou basiques et leur rétention.

La composition de la présente invention:

(1) n'est pas irritante ni toxique, c'est-à-dire qu'elle ne nécessite aucun étiquetage spécifique,

(2) permet d'absorber et de neutraliser efficacement des liquides acides ou basiques,

(2) donne un résidu facile à ramasser,

(3) ne présente aucun effet nocif ou dangereux, lors de son utilisation, et

(4) permet une dépollution à un coût faible.

(1) La composition selon l'invention n'est pas irritante ni toxique, c'est-à-dire qu'elle ne nécessite pas d'étiquetage particulier ni de précaution particulière lors de sa fabrication et son stockage. La composition de dépollution de la présente invention ne contient aucun ingrédient pouvant présenter un caractère nocif supposé ou avéré, tel que des nanoparticules.

(2) L'efficacité de neutralisation et d'absorption est déterminée par la quantité de composition nécessaire pour neutraliser et absorber le liquide polluant.

Par « neutraliser », on entend amener le pH du mélange de polluant/composition de dépollution, à une valeur de 5 à 10, même de 6 à 8, et notamment 7.

Par « absorber », on entend amener à l'état solide le polluant se présentant initialement sous forme liquide en le mélangeant avec la composition de dépollution.

Plus petite est la quantité nécessaire pour absorber et neutraliser le liquide polluant, plus efficace sera ladite composition.

(3) Le résidu obtenu après la dépollution du liquide acide ou basique par utilisation de la composition selon l'invention doit être facile à ramasser.

Par « facile à ramasser », on entend le fait que les caractéristiques du résidu obtenu sont telles qu'il n'y a pas de difficulté technique particulière lors de son ramassage, et que l'opération de ramassage peut être

effectuée par des moyens couramment utilisés par un homme du métier.

5 Ainsi, le résidu obtenu par utilisation de la composition selon l'invention n'est ni visqueux ni collant, mais se présente sous la forme d'un gel solide, qui peut facilement être retiré sans laisser de résidu collé au sol, par exemple à l'aide d'une pelle ou par aspiration, etc.

10 (4) Lors de son utilisation la composition n'a pas d'effet nocif ou dangereux, elle peut être manipulée sans risque. Quand elle entre en contact avec des polluants acides ou basiques, elle ne conduit pas à une réaction trop exothermique, c'est-à-dire, à une réaction entraînant une élévation de température telle qu'elle
15 endommagerait le milieu environnant. Par ailleurs, la réaction de neutralisation ne s'accompagne pas de dégagement de gaz toxique.

(5) Finalement, le coût total de la dépollution mettant en œuvre la composition selon l'invention est
20 faible. Il est à noter que le coût total de dépollution consiste non seulement en le coût des matières premières et de fabrication de la composition, mais aussi en le coût des opérations de ramassage et de traitement des résidus (incinération notamment), d'où l'intérêt
25 d'obtenir un résidu facile à ramasser et peu encombrant. Or de par sa grande capacité absorbante et son fort pouvoir neutralisant, la quantité massique de composition de dépollution utilisée pour lutter contre la pollution acide ou basique est faible. C'est une quantité minime et
30 donc une masse minime de déchet formé, qui devra être stocké et/ou traité.

La composition de la présente invention se présente sous une forme solide pulvérulente, elle peut donc

facilement être épanchée autour ou sur le liquide polluant. Son utilisation est simple et rapide.

(a) Agent neutralisant

5 Par « agent neutralisant », on entend un composé capable de changer le pH de son milieu environnant en un pH de 5 à 10, voire de 5,5 à 9, même de 6 à 8, et notamment 7.

10 La capacité de neutralisation d'un composé (ou d'une composition), exprimée en g/mol, correspond à la quantité en masse dudit composé (ou de ladite composition) qu'il est nécessaire d'ajouter à 1 mole d'acide fort ou de base forte pour que le pH résultant soit de 5 à 10, de préférence de 5,5 à 9, et plus préférentiellement de 6 à 8.

15 Les agents neutralisants pour des liquides acides, sont des bases dont le pKa est de 7 à 13, de préférence de 8 à 12, plus préférentiellement de 9 à 10.

Les agents neutralisants pour des liquides basiques, sont les acides dont le pKa est de 2 à 7, et de préférence de 20 3 à 6, plus préférentiellement de 4 à 5.

Selon un mode de réalisation particulier de la présente invention, ledit agent neutralisant est choisi parmi le carbonate de calcium, le carbonate de magnésium, l'oxyde de magnésium, le citrate de sodium, les acides aminés et leurs sels, tels que la glycine, l'acide glutamique, la glutamine sodique, l'acide succinique, et leurs mélanges. On préfère utiliser le carbonate de calcium, le citrate de sodium monobasique et leurs mélanges.

30 En cas de dépollution de liquides acides, on peut utiliser notamment le carbonate de calcium, le carbonate de magnésium, l'oxyde de magnésium, les sels d'acides

aminés et leurs mélanges. On préfère utiliser le carbonate de calcium.

En effet, le carbonate de calcium est préféré car il a un pouvoir neutralisant élevé de 20 mol/kg, il n'est pas irritant et n'est pas cher.

Le carbonate de magnésium peut être utilisé mais il présente un pouvoir neutralisant moins satisfaisant que le carbonate de calcium car la cinétique de réaction est plus lente et le produit résultant a une texture qui le rend difficile à ramasser.

L'oxyde de magnésium est irritant, et les sels d'acides aminés sont plus chers que le carbonate de calcium, c'est pourquoi, ils peuvent être utilisés mais ne sont pas préférés.

En cas de dépollution de liquides basiques, on peut utiliser notamment le citrate de sodium, les acides aminés tels que la glycine ou l'acide glutamique et leurs sels tels que le glutamate de sodium monobasique, l'acide succinique, et leurs mélanges. Le citrate de sodium monobasique est préféré.

(b) Agent absorbant

Par « agent absorbant », on entend des composés solides qui ont la capacité d'absorber des liquides.

Selon un mode de réalisation particulier de la présente invention, l'agent absorbant présente une capacité d'absorption de 1L à 10L pour 1kg dudit agent absorbant, de préférence de 2L à 4L pour 1kg dudit agent absorbant.

La capacité d'absorption d'un composé (ou d'une composition) est exprimée en L/kg et correspond à la quantité en masse dudit composé (ou de ladite composition) qu'il est nécessaire d'ajouter pour que le mélange avec 1L de liquide déterminé devienne solide.

On peut donc la mesurer de la façon suivante :

- 1) 1L de liquide déterminé est mis dans un récipient;
- 2) Une quantité déterminée de la composition de la présente invention est ajoutée dans ledit récipient;
- 5 3) Une fois le mélange homogénéisé, l'état (liquide ou solide) du mélange est vérifié : les étapes 1) et 2) sont répétées jusqu'à l'obtention d'un résidu solide;
- 4) La quantité en Kg de composition de dépollution ajoutée correspond à la capacité d'absorption en le
- 10 liquide déterminé de ladite composition en Kg/L.

Dans la description, sauf indication contraire, les valeurs d'absorption sont données pour l'eau.

L'agent absorbant de la présente invention peut être un agent absorbant inorganique ou un agent de synthèse.

15 L'agent absorbant inorganique est un agent présentant une faible granulométrie (de l'ordre de 80 μm à 200 μm) et une porosité importante telle que le volume de vide par rapport au volume des granules est de l'ordre de 50 à 80%.

20 L'agent absorbant de synthèse est un polymère ou un copolymère qui présente un taux de gonflement pouvant aller jusqu'à 500, le taux de gonflement étant le rapport entre le volume de l'agent absorbant après mise en contact avec le liquide et absorption et le volume initial

25 de l'agent absorbant avant sa mise au contact avec le liquide.

L'agent absorbant de la présente invention peut être un agent absorbant aqueux, c'est-à-dire un agent qui absorbe essentiellement les liquides aqueux, ou un agent

30 capable d'absorber tous types de liquides.

L'agent absorbant aqueux peut être, entre autres, un copolymère de type super absorbant (polyacrylate de sodium, polyacrylate de potassium, polyamide, ou

copolymère à blocs de polyacrylate de sodium, polyacrylate de potassium, polyamide), et leurs mélanges

Le copolymère de type polyacrylate /polyamide peut être un copolymère polyacrylate de sodium/polyamide, par exemple ceux commercialisés sous les marques Aquakeep®,
5 Luquasorb®, Tramfloc®, Biosap®, Aquasorb®, et Wastelock®.

Ce type de copolymère a une bonne capacité d'absorption des liquides aqueux, c'est-à-dire qu'il peut absorber jusqu'à plusieurs centaines de fois son poids
10 d'eau, mais coûte cher. En particulier, le copolymère commercialisé sous la marque Aquakeep® est capable d'absorber et de retenir, dans certaines situations, de l'eau en une quantité correspondant jusqu'à 400 fois son poids sec.

15 L'agent absorbant tous types de liquides peut être, entre autres, le gel de silice, notamment de la silice poreuse dont la granulométrie est comprise entre 80µm et 200 µm.

Un tel agent absorbant tous types de liquides est commercialisé par exemple sous les marques Tixosil 68®,
20 Upasil 60®.

Tixosil 68® absorbe environ 3 fois son poids de liquides et est relativement peu coûteux.

Dans un mode de réalisation particulier de la présente invention, deux types d'agents absorbants sont
25 utilisés en combinaison. Il s'agit notamment d'un mélange d'un agent absorbant aqueux et d'un agent capable d'absorber tous types de liquides.

Le fait de mélanger les deux types d'absorbants
30 permet d'augmenter l'efficacité d'absorption.

Ainsi selon un mode de réalisation particulier de la présente invention, ledit agent absorbant est choisi parmi le copolymère de type polyacrylate/polyamide, le

gel de silice et leurs mélanges. De préférence, on utilise un mélange de ces agents absorbants.

Ces composés ne sont pas irritants et ne dégagent pas de gaz nocif lors de leur utilisation.

5 **(c) Agent texturant**

Par « agent texturant », on entend des composés capables de changer la texture d'une composition.

L'agent texturant de la présente invention est un amphotère dont les deux pKa (pKa₁ et pKa₂, pKa₁ étant
10 inférieur à pKa₂) remplissent les conditions suivantes :

$$\text{pKa}_1 > 2,$$

$$\text{pKa}_2 < 12, \text{ et}$$

$$5 < (\text{pKa}_1 + \text{pKa}_2)/2 < 10.$$

De tels agents texturants sont des composés solides.
15 Ils sont choisis parmi le bicarbonate de sodium, le bicarbonate de potassium, le citrate disodique, les acides aminés tels que la glycine, et leurs mélanges. De préférence, l'agent texturant est le bicarbonate de sodium.

20 Ces composés ne sont pas irritants et ne dégagent pas de gaz nocif lors de l'utilisation de la composition. Notamment, le bicarbonate de sodium fonctionne comme un excellent agent texturant pour les liquides acides ou basiques.

25 **(d) Additifs**

En outre, la composition selon la présente invention peut éventuellement contenir au moins un additif choisi parmi les agents indicateurs de pH, les colorants, les parfums, les agents d'écoulement, et leurs mélanges.
30 L'homme du métier est en mesure de choisir, parmi l'ensemble de ces additifs éventuels, aussi bien la composition que la quantité de ceux qui seront ajoutés à

la composition, de telle sorte que celle-ci conserve l'ensemble de ses propriétés.

Agent indicateur de pH

Par « agent indicateur de pH », on entend un composé
5 qui a la capacité de changer de couleur en fonction du pH de son milieu environnant.

Des exemples d'agents indicateurs de pH sont le bleu de thymol, la tropaeoline, le pourpre de bromocrésol, le bleu de bromophénol, le rouge de congo, le rouge neutre,
10 la phénolphtaléine, le thymolphtaléine, le jaune d'alizarine R, le bleu de bromothymol, le rouge de crésol, le méthyle violet, le vert malachite, le jaune de méthyle, le rouge congo, le méthyle orange, le vert de bromocrésol, le rouge de méthyle, le rouge de phénol,
15 l'alizarine, le carmin d'indigo et leurs mélanges.

Ainsi, selon un mode de réalisation particulier de la présente invention, la composition comprend en outre au moins un agent indicateur de pH choisi parmi le tropaeoline, le bleu de thymol, le pourpre de
20 bromocrésol, le bleu de bromophénol, le rouge de congo, le rouge neutre, la phénolphtaléine, le thymolphtaléine, le jaune d'alizarine R, et leurs mélanges.

La présence d'un agent indicateur de pH permet de visualiser la neutralisation complète de l'acide ou de la
25 base à dépolluer, en utilisant la juste quantité de composition nécessaire, et ainsi de baisser le coût de dépollution.

Colorants

A titre d'exemple de colorant, on peut citer tout
30 colorant dépourvu de toxicité, par exemple de qualité alimentaire. En particulier, on peut citer le bleu patenté V, la Carmoisine, la tartrazine, etc.

Parfum

Les parfums peuvent être d'origine naturelle :
Huiles essentielles de fleurs, de fruits, écorce de bois
(cannelle, santal), de la résine (encens, myrrhe) ou ils
5 peuvent être d'origine synthétique (vanilline par
exemple).

Agents d'écoulement

Afin de faciliter l'épandage de la composition selon
l'invention, celle-ci peut inclure des agents
10 d'écoulement. A titre d'exemples de tels agents, on peut
citer du sable, de la tourbe, etc.

Selon un mode de réalisation particulier de la
présente invention, ledit agent neutralisant est présent
en une quantité allant de 5% à 70%, de préférence de 10%
15 à 65%, et encore plus préférentiellement de 15% à 60% en
poids par rapport au poids total de la composition.

Selon un mode de réalisation particulier de la
présente invention, ledit agent absorbant est présent en
une quantité allant de 13% à 45%, de préférence de 20% à
20 30% et encore plus préférentiellement de 22% à 28% en
poids par rapport au poids total de la composition.

Selon un autre mode de réalisation particulier de la
présente invention, l'agent texturant est présent en une
quantité allant de 5% à 70%, de préférence de 10% à 65%,
25 et encore plus préférentiellement de 15 à 60% en poids
par rapport au poids total de la composition.

Selon un mode particulier de la présente invention,
ledit agent indicateur de pH est présent en une quantité
allant de 0,001% à 0,1%, de préférence de 0,005% à 0,08%,
30 et encore plus préférentiellement de 0,01% à 0,05% en
poids par rapport au poids total de la composition.

Selon un mode particulier de la présente invention,
la composition de la présente invention comprend :

(a) de 5% à 70%, de préférence de 10% à 65%, et encore plus préférentiellement de 15% à 60% en poids d'au moins un agent neutralisant,

5

(b) de 13% à 45%, de préférence de 20% à 30%, et encore plus préférentiellement de 22% à 28% en poids d'au moins un agent absorbant, et

(c) de 5% à 70%, de préférence de 10% à 65%, et encore plus préférentiellement de 15% à 60% en poids d'au moins un agent texturant,

10

(d) de 0% à 0,1%, de préférence de 0,005% à 0,08%, et encore plus préférentiellement de 0,01% à 0,05% en poids d'au moins un agent indicateur de pH,

caractérisée en ce que ledit agent texturant est un amphotère dont les deux pKa (pKa₁ et pKa₂, pKa₁ étant inférieur à pKa₂) remplissent les conditions suivantes :

15

$$\text{pKa}_1 > 2,$$

$$\text{pKa}_2 < 12, \text{ et}$$

$$5 < (\text{pKa}_1 + \text{pKa}_2)/2 < 10.$$

20

Selon un mode particulier de la présente invention, la composition de la présente invention comprend :

(a) de 5% à 70%, de préférence de 10% à 65%, et encore plus préférentiellement de 15% à 60% en poids d'au moins un agent neutralisant, choisi parmi le carbonate de calcium ou le citrate de sodium monobasique,

25

(b) de 13% à 45%, de préférence de 20% à 30%, et encore plus préférentiellement de 22% à 28% en poids d'un mélange de copolymère de type polyacrylate/polyamide et de gel de silice, et

30

(c) de 5% à 70%, de préférence de 10% à 65%, et encore plus préférentiellement de 15% à 60% en poids de bicarbonate de sodium,

(d) de 0% à 0,1%, de préférence de 0,01% à 0,08%, et encore plus préférentiellement de 0,02% à 0,05% en poids d'au moins un agent indicateur de pH,

5 caractérisée en ce que ledit agent texturant est un amphotère dont les deux pKa (pKa1 et pKa2, pKa1 étant inférieur à pKa2) remplissent les conditions suivantes :

$$pKa_1 > 2,$$

$$pKa_2 < 12, \text{ et}$$

$$5 < (pKa_1 + pKa_2)/2 < 10.$$

10 Selon un mode de réalisation avantageux, dans la composition selon l'invention, on utilise à la fois un agent absorbant les liquides aqueux et un agent absorbant tous les liquides dans un ratio massique de 30/70 à 90/10, de préférence de 50/50 à 85/15 et plus
15 préférentiellement encore de 60/40 à 80/20. Tout particulièrement. On peut utiliser un mélange de copolymère de type polyacrylate/polyamide et de gel de silice dans un rapport massique de 60/40 à 80/20.

Cette composition présente l'intérêt d'être
20 utilisable pour lutter contre des pollutions qui sont causées par des liquides non totalement aqueux.

La combinaison très spécifique de ladite composition permet d'optimiser la dépollution, par formation d'un résidu aussi peu encombrant que possible et facile à
25 ramasser et à traiter et sans aucun effet nocif, et ainsi de baisser le coût de dépollution.

Selon un mode de réalisation particulier de la présente invention, la composition présente une capacité d'absorption de 0,5L à 10L pour 1Kg de ladite
30 composition, de préférence de 0,5 à 5 L pour 1Kg de ladite composition, et plus préférentiellement encore de 1 à 3L pour 1Kg de ladite composition.

Utilisation

L'invention porte également sur un procédé de dépollution mettant en œuvre la composition selon l'invention.

5 Le procédé selon l'invention comprend les étapes suivantes :

1) ajouter la composition décrite précédemment sur le liquide ;

10 2) attendre jusqu'à l'absorption du liquide polluant par la composition;

3) vérifier le pH ;

4) répéter les étapes 1) à 3) jusqu'à la neutralisation et l'absorption complètes du liquide ; et

5) ramasser le résidu.

15 L'étape 1) peut être effectuée de différentes manières en fonction de l'importance de la pollution. Par exemple, s'il s'agit d'une pollution de l'échelle laboratoire, l'étape 1) peut être effectuée en versant manuellement la composition selon l'invention, autour ou
20 sur le liquide polluant, et quand il s'agit d'une pollution d'une échelle plus importante (tel que renversement de camion transportant une matière première), l'étape 1) peut être effectuée par un versement à l'aide par exemple d'un camion-benne ou d'une
25 lance de pompier, autour ou sur le liquide polluant.

Si le liquide polluant est neutralisé avant son absorption complète, les étapes 1) et 2) sont répétées jusqu'à l'absorption complète.

30 De la même façon, si le liquide polluant est absorbé, c'est-à-dire transformé en résidu solide avant neutralisation, une étape supplémentaire de dilution à l'eau du mélange comprenant le liquide polluant et la

composition est ajoutée après l'étape 3), et les étapes 1) à 3) sont répétés jusqu'à neutralisation complète.

Dans ce cas, la composition selon l'invention sera ajoutée sur le résidu dilué jusqu'à neutralisation et absorption complètes.

L'étape de dilution est nécessaire pour les acides ayant une concentration supérieure à 15mol.L^{-1} pour parvenir à une neutralisation complète.

Si la composition de l'invention comprend un indicateur de pH, la vérification de pH de l'étape 3) peut être faite visuellement grâce aux indicateurs colorés, et il n'est plus nécessaire de mesurer le pH par une autre méthode telle que pH-métrie ou l'utilisation d'un papier pH.

Une fois qu'un résidu neutre et solide est obtenu, le résidu est ramassé avec des moyens couramment utilisés par l'homme du métier, par exemple à l'aide d'une pelle ou par aspiration.

La composition permet à la fois d'absorber et de neutraliser les liquides acides ou basiques avec une utilisation de quantité minimum de produit et à un coût inférieur par rapport aux produits de l'état de la technique.

De plus, la composition de la présente invention n'est pas dangereuse (non toxique, non irritante, non allergisante, et non écotoxique), contrairement aux produits de l'état de la technique. Elle ne contient pas non plus de nanoparticules, qui posent potentiellement des risques pour la santé.

Lors de l'utilisation, la composition de la présente invention ne provoque pas une élévation de température dommageable au milieu environnant, ou même si une élévation de température est observée, elle est bien

moindre que celle obtenue avec les produits actuellement commercialisés.

Par ailleurs, le ramassage du résidu formé est facile et du fait de la quantité minimale de produit mise en œuvre, son stockage et/ou traitement ultérieur, peut se faire à coût très raisonnable.

L'invention sera maintenant illustrée par les exemples non limitatifs suivants.

EXEMPLES

Dans les exemples, les produits commerciaux suivants sont utilisés

Neutracide®, commercialisé par Haléco, comprend 28% de cellulose de bois expansé (CAS 65996-61-4), 65% de carbonate de sodium (CAS 497-19-8), moins de 0,1% d'indicateur coloré (CAS 845-10-3), 2% de polymère absorbant (CAS 009033-79-8), et 5% de phosphate de sodium (CAS 7758-80-7).

L'absorbant Trivorex®, est commercialisé par PREVOR. Il est désigné TXC sur les figures.

La sépiolite est du minéral desséché.

Neutrabase®, commercialisé par Haléco, comprend 28% de cellulose de bois expansé (CAS 65996-61-4), moins de 0,1% d'indicateur coloré (CAS 125-20-2), 2% de polymère absorbant (CAS 009033-79-8), 70% de phosphate de sodium (CAS 7558-80-7).

Exemple 1 : Test de formulation

Afin d'optimiser la composition de la présente invention, les capacités d'absorption et de neutralisation ont été comparées pour différentes formulations.

Les résultats sont présentés dans le tableau suivant.

Les quantités d'ingrédients mentionnées ci-après sont indiquées en pourcentage pondéral.

	Composition	Masse pour absorber 5mL de HCL à 37%	Masse pour absorber 5mL de H ₂ SO ₄ à 98%
1	CaCO ₃ 30% NaHCO ₃ 46% Aquakeep® 24%	7,6 g (pH=6,5)	-
2	CaCO ₃ 20% NaHCO ₃ 56% Aquakeep® 24%	6 g (pH=5)	4g (absorption) 14g+10mL H ₂ O (neutralisation)
3	CaCO ₃ 10% NaHCO ₃ 66% Aquakeep® 24%	5,4 g (pH=5)	3g (absorption) 17g+15mL H ₂ O (neutralisation)
4	CaCO ₃ 76% Aquakeep® 24%	5 g (pH=5)	2g (absorption) 30g+40mL H ₂ O (neutralisation)

5 Toutes les formulations testées donnent des résultats tout à fait satisfaisants, supérieurs à ceux qui seraient obtenus avec les produits actuellement commercialisés.

10 Notamment la formulation 2 présente le meilleur effet absorbant et neutralisant.

Exemple 2 : Absorbant Spécial acide

Une composition de dépollution, désignée par X088-1, a été préparée en mélangeant les ingrédients suivants.

15	Aquakeep SH-F®	8 %
	Tixosil 68®	16 %
	Bicarbonate de sodium	56 %
	Carbonate de calcium	20 %

20 Les quantités d'ingrédients mentionnées sont indiquées en pourcentage pondéral.

A ce mélange, on ajoute 0,01 % de Tropaeoline et 0,02% de Bleu de thymol, par rapport à la quantité dudit mélange préparé précédemment.

5

Exemple 3 : différents agents neutralisants

Afin de comparer l'efficacité de différents agents neutralisants, dans la formulation de l'Exemple 2, le bicarbonate de sodium (NaHCO_3) a été remplacé par les agents neutralisants suivants : le bicarbonate de potassium (KHCO_3), la glycine, le glutamate de sodium, et le citrate de sodium monobasique et le carbonate de magnésium.

Les acides suivants ont été utilisés : 5mL de HCl 37%, HNO_3 65%, H_2SO_4 98% absolu, H_2SO_4 98%, HCl 5N.

15

Les résultats d'absorption et de neutralisation sont présentés dans le tableau suivant. Le pH d'une solution de 1g de produit dans 100 mL d'eau est aussi mesuré et les mesures sont reportées dans le tableau suivant.

	Ex. 2	KHCO ₃	Glycine	Glutamate de sodium	Citrate de sodium monobasique	MgCO ₃
HCl 37%	5.8g pH>5	7.4 g pH>5	14.2 g pH=2.38	8g pH<1	10g pH<1	9.4 g pH>5
HNO ₃ 65%	4.6g pH=5	7 pH=3.5	10.1g pH=2.45	9g pH<1	15g pH<1	8g pH>5
H ₂ SO ₄ 98% abs	3g	8.3	12.4g	7g	8g	5.4g
H ₂ SO ₄ 98% neut	10 mL 22g	10mL 20.6 g	20mL 24.4	20mL 19g	20mL 20g	10mL 23.4g
HCl 5N pH 1g/100 mL H ₂ O		7.5g	22g	11g	8g	7g
	7.4	8.20	7.9	8.1	6.1	8.1

Toutes les formulations testées donnent des résultats tout à fait satisfaisants, permettant d'obtenir une capacité de dépollution moins onéreuse et toute aussi efficace que les produits actuellement commercialisés. Notamment le bicarbonate de sodium donne les résultats les plus favorables.

10 **Exemple 4: Absorbant Spécial acide**

Le test d'absorption a été effectué successivement avec les acides suivants : HCl 37%, H₂SO₄ 98%, H₂SO₄ 60%, HNO₃ 100%, HNO₃ 65%, et AcOH, en utilisant d'une part la composition préparée selon l'exemple 2, et d'autre part, à des fins de comparaison, Neutracide®, l'absorbant Trivorex® et la sépiolite. Le protocole suivant a été utilisé :

1) 1L de liquide acide est mis dans un récipient en verre;

2) On recouvre le liquide acide avec une quantité déterminée de la composition préparée dans l'exemple 2, ou avec l'une des compositions de comparaison mentionnées ci-dessus.

Une fois le mélange homogénéisé à l'aide d'une spatule, l'état (liquide ou solide) du mélange est vérifié;

3) Les étapes 1) et 2) sont répétées jusqu'à l'obtention d'un résidu solide;

4) Une fois qu'un résidu solide est obtenu, ledit résidu est ramassé à la pelle.

Les résultats du test d'absorption sont présentés sur la Figure 1.

Au vu de ces résultats, on peut noter que, quelques soient les acides et leurs concentrations, la composition de la présente invention a montré une meilleure efficacité d'absorption que les produits actuellement commercialisés.

Par ailleurs, le coût de traitement à l'aide de la composition selon l'invention est abaissé d'au moins 20%, voire d'au moins 50% par rapport au coût de traitement à l'aide des compositions actuellement commercialisées.

Test de neutralisation de liquide polluant acide

Le test de neutralisation a été effectué successivement avec les acides suivants : HCl 37%, H₂SO₄ 98%, H₂SO₄ 60%, HNO₃ 100%, HNO₃ 65%, et AcOH, en utilisant d'une part la composition préparée à l'exemple 2 et d'autre part, à des fins de comparaison, Neutracide®, l'absorbant Trivorex® et sépiolite, selon le protocole suivant :

- 1) 1L de liquide acide est mis dans un récipient en verre;
- 2) On recouvre le liquide acide avec une quantité déterminée de la composition préparée à l'exemple 2,
5 ou avec l'une des compositions de comparaison mentionnées ci-dessus.
- 3) Une fois le mélange homogénéisé avec une spatule, la couleur du mélange est vérifiée, pour déterminer le pH du mélange;
- 10 4) Les étapes 1) à 3) sont répétées jusqu'à l'obtention d'un résidu de pH supérieur à 5.

Les résultats du test de neutralisation de liquide sont présentés sur la Figure 2.

15 Au vu des résultats, on peut noter que quelques soient les acides et leurs concentrations, la composition de la présente invention a montré une efficacité de neutralisation meilleure que les produits actuellement commercialisés.

20 Par ailleurs, le coût de traitement à l'aide de la composition selon l'invention est abaissé d'environ 20%, par rapport au coût de traitement à l'aide des compositions actuellement commercialisées.

25 En conclusion, la composition permet à la fois d'absorber et de neutraliser différents acides de différentes concentrations en utilisant une quantité minimum du produit et à un coût inférieur à celui des produits actuellement commercialisés.

30 En plus, la composition n'est pas dangereuse (non toxique, non irritante, non allergisante, et non écotoxique), contrairement à certains produits actuellement commercialisés.

Exemple 5 : Absorbant Spécial base5-1. Formulation

Une composition de dépollution, désignée par Y077-1, a été préparée en mélangeant les ingrédients suivants.

5	Aquakeep SH-F®	6,25 %
	Tixosil 68®	18,75 %
	Bicarbonate de sodium	18,75 %
	Citrate de sodium monobasique	56,25 %

10 Les quantités d'ingrédients mentionnées sont indiquées en pourcentage pondéral.

A ce mélange, on ajoute 0,01 % de Tropaeoline et 0,02% de Bleu de thymol, par rapport à la quantité dudit mélange préparé précédemment.

15 5-2. Test de neutralisation de liquide polluant basique

Le test de neutralisation a été effectué successivement avec les bases suivantes : NaOH 1N, NaOH 5N, NaOH 50%, NaOH 50%(neutralisation), ammoniacque 32% triéthylamine, et éthanolate de sodium 20% dans l'éthanol en utilisant d'une part la composition préparée en 5-1 et d'autre part à des fins de comparaison Neutrabase®, selon le protocole suivant :

- 1) 1L de liquide basique est mis dans un récipient en verre;
- 25 2) On recouvre le liquide basique avec une quantité déterminée composition préparée en 5-1, ou de la composition de comparaison mentionnée ci-dessus.
- 3) Une fois le mélange homogénéisé avec une spatule, la couleur du mélange est vérifiée, pour déterminer le
- 30 pH du mélange;
- 4) Les étapes 1) à 3) sont répétées jusqu'à l'obtention d'un résidu de pH inférieur à 10.

Les résultats du test d'absorption/neutralisation de liquides basiques sont présentés sur la Figure 3.

Au vu des résultats, on peut noter que quelques soient les bases et leurs concentrations, la composition de la présente invention a montré une efficacité d'absorption et de neutralisation meilleure que les produits actuellement commercialisés.

Par ailleurs, le coût de traitement à l'aide de la composition selon l'invention est abaissé d'au moins 20% voire 50% par rapport au coût de traitement à l'aide des compositions actuellement commercialisés.

En conclusion, la composition permet à la fois d'absorber et de neutraliser différents bases de différentes concentrations en utilisant une quantité minimum de produit et à un coût inférieur à celui des produits actuellement commercialisés.

En plus, la composition n'est pas dangereuse (non toxique, non irritante, non allergisante, et non écotoxique), contrairement à certains produits actuellement commercialisés.

REVENDEICATIONS

1. Composition comprenant :

5

- (a) au moins un agent neutralisant
- (b) au moins un agent absorbant, et
- (c) au moins un agent texturant,

caractérisée en ce que ledit agent texturant est un amphotère dont les deux pKa (pK_{a1} et pK_{a2} , pK_{a1} étant inférieur à pK_{a2}) remplissent les conditions suivantes :

10

- $pK_{a1} > 2,$
- $pK_{a2} < 12,$ et
- $5 < (pK_{a1} + pK_{a2})/2 < 10.$

2. Composition selon la revendication 1,

15

caractérisée en ce que ladite composition présente une capacité d'absorption de 0,5L à 10L pour 1 Kg de ladite composition, de préférence de 0,5 à 5 L pour 1 Kg, et plus préférentiellement encore de 1L à 3L pour 1 Kg de ladite composition.

20

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que ledit agent absorbant présente une capacité d'absorption de 1L à 10L pour 1 Kg dudit agent absorbant, et de préférence de 1L à 4L pour 1Kg dudit agent absorbant.

25

4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit agent neutralisant est choisi parmi le carbonate de calcium, le carbonate de magnésium, l'oxyde de magnésium, le citrate de sodium, les acides aminés tels que la glycine ou l'acide glutamique, et leurs sels tels que la glutamine sodique, l'acide succinique et leurs mélanges, et de préférence le carbonate de calcium, le citrate de sodium monobasique et leurs mélanges.

30

5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit agent absorbant est choisi parmi le copolymère de type polyacrylate de sodium/polyamides, le gel de silice et leurs mélanges, et de préférence leurs mélanges.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit agent texturant est choisi parmi le bicarbonate de sodium, le bicarbonate de potassium, le citrate disodique, et les acides aminés tels que la glycine et leurs mélanges, et de préférence le bicarbonate de sodium.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un agent indicateur de pH choisi parmi le tropaeoline, le bleu de thymol, le pourpre de bromocrésol, le bleu de bromophénol, le rouge de congo, le rouge neutre, la phénolphthaléine, le thymolphthaléine, le jaune d'alizarine R, et leurs mélanges.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit agent neutralisant est présent en une quantité allant de 5% à 70%, de préférence de 10% à 65%, et encore plus préférentiellement de 15% à 60% en poids par rapport au poids total de la composition.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit agent absorbant est présent en une quantité allant de 13% à 45%, de préférence de 20% à 30% et encore plus préférentiellement de 22% à 28% en poids par rapport au poids total de la composition.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit agent texturant est présent en une quantité allant de 5% à 70%, de préférence de 10% à 65%, et encore plus préférentiellement de 15% à 60% en poids par rapport au poids total de la composition.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition comprend :

(a) de 5% à 70%, de préférence de 10% à 65%, et encore plus préférentiellement de 15% à 60% en poids d'au moins un agent neutralisant, choisi parmi le carbonate de calcium ou le citrate de sodium monobasique,

(b) de 13% à 45%, de préférence de 20% à 30%, et encore plus préférentiellement de 22% à 28% en poids d'un mélange de copolymère de type polyacrylate/polyamide et de gel de silice, et

(c) de 5% à 70%, de préférence de 10% à 65%, et encore plus préférentiellement de 15% à 60% en poids de bicarbonate de sodium,

(d) de 0% à 0,1%, de préférence de 0% à 0,08%, et encore plus préférentiellement de 0% à 0,05% en poids d'au moins un agent indicateur de pH,

caractérisée en ce que ledit agent texturant est un amphotère dont les deux pKa (pK_{a1} et pK_{a2} , pK_{a1} étant inférieur à pK_{a2}) remplissent les conditions suivantes :

$$pK_{a1} > 2,$$

$$pK_{a2} < 12, \text{ et}$$

$$5 < (pK_{a1} + pK_{a2})/2 < 10.$$

1/2

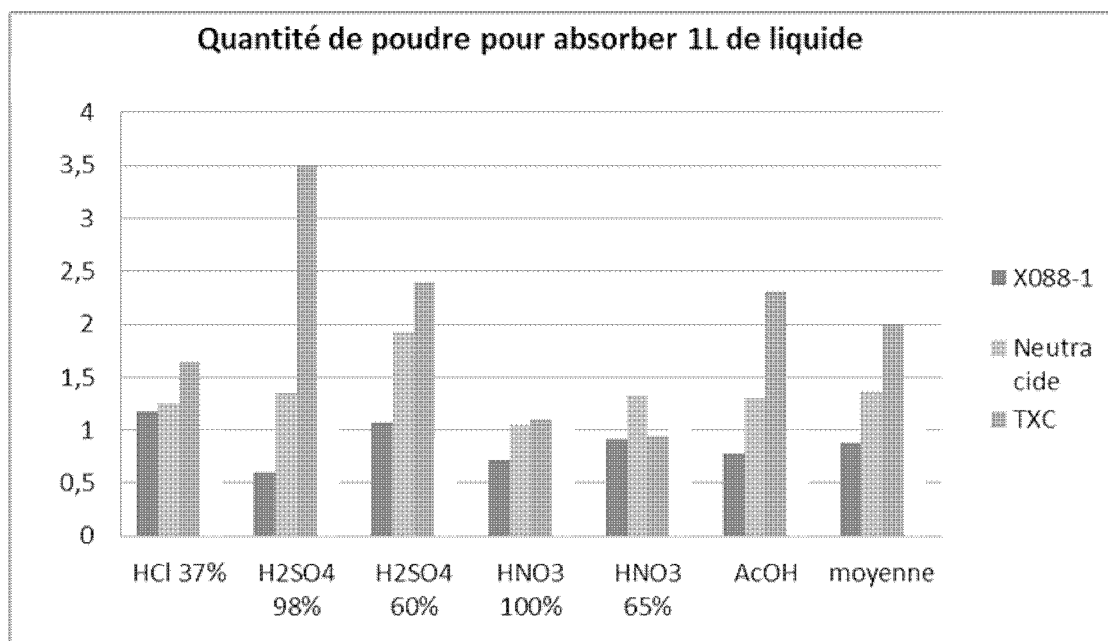


Figure 1

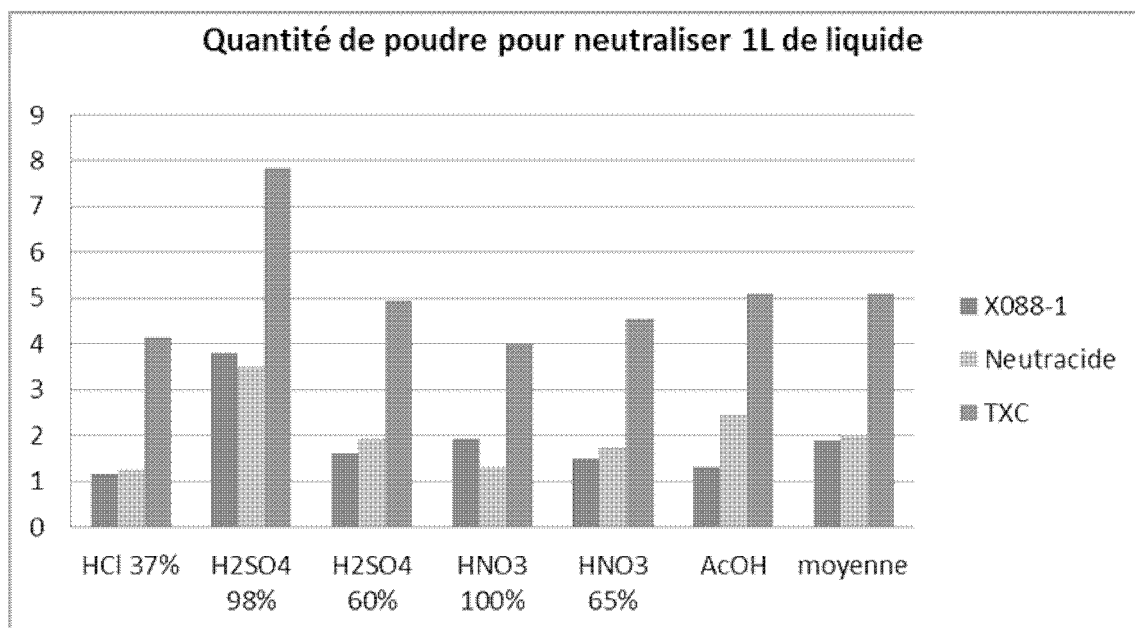


Figure 2

2/2

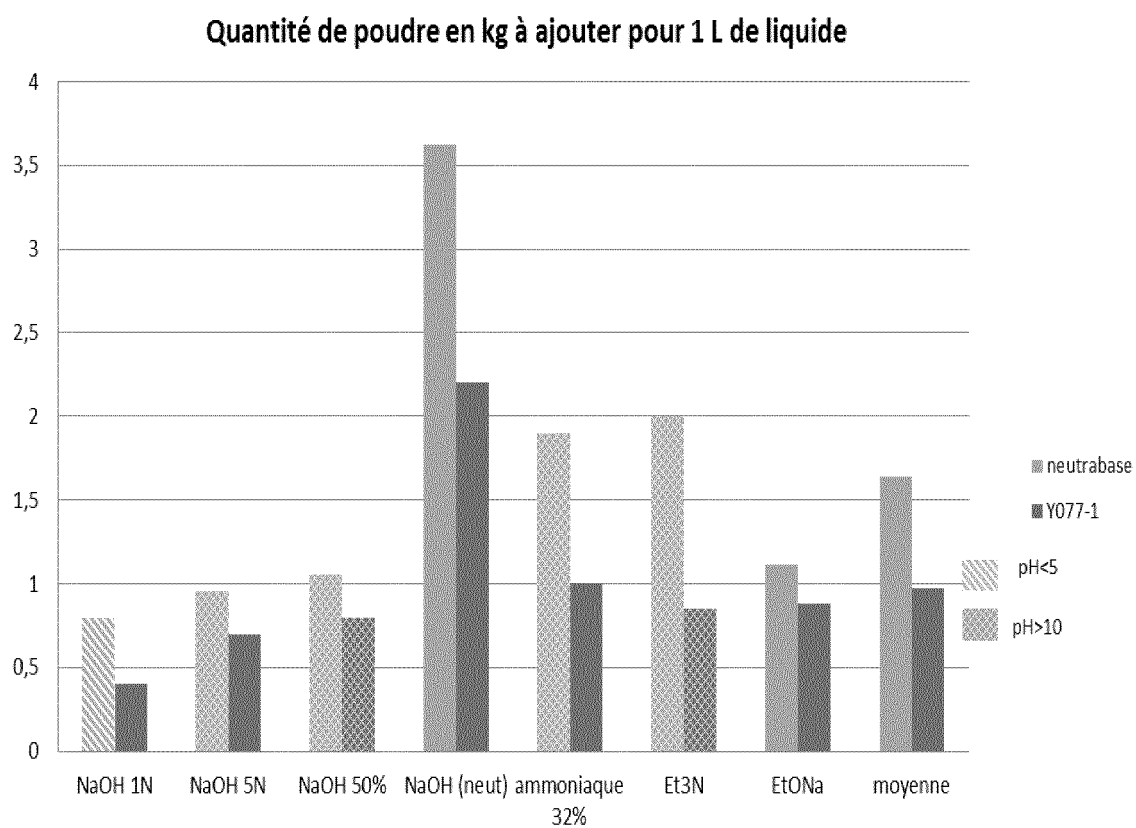


Figure 3



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE PARTIEL**

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

N° d'enregistrement
national

FA 774634
FR 1261358

voir FEUILLE(S) SUPPLÉMENTAIRE(S)

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendications concernées	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	GB 2 085 899 A (POWELL RONALD) 6 mai 1982 (1982-05-06) * revendications 1-6,9,11 *	1-6,8-11	C09K3/32 B01J20/28
X A	CN 101 215 463 A (UNIV CHINA MINING [CN]) 9 juillet 2008 (2008-07-09) * revendication 1 * * abrégé *	1-10 11	
X	US 5 342 543 A (MORRIS CLARENCE H [US] ET AL) 30 août 1994 (1994-08-30) * revendications 1-4 * * colonne 4, ligne 60 - colonne 5, ligne 14 *	1-11	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C09K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
24 juillet 2013		Domínguez Gutiérrez	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES		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 à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		D : cité dans la demande	
A : arrière-plan technologique		L : cité pour d'autres raisons	
O : divulgation non-écrite		
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ABSENCE D'UNITÉ D'INVENTION
FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE B**

Numéro de la demande

FA 774634
FR 1261358

La division de la recherche estime que la présente demande de brevet ne satisfait pas à l'exigence relative à l'unité d'invention et concerne plusieurs inventions ou pluralités d'inventions, à savoir :

1. revendications: 1-11(en partie)

Composition comprenant: (a) carbonate de calcium, (b) au moins un agent absorbant, et (c) au moins un agent texturant, caractérisée en ce que l'agent texturant est un amphotère avec deux pKa qui remplissent les conditions suivantes: $pKa1 < pKa2$; $pKa1 > 2$; $pKa2 < 12$ et $5 < (pKa1 + pKa2)/2 < 10$

2. revendications: 1-10(en partie)

Composition comprenant: (a) carbonate de magnésium, (b) au moins un agent absorbant, et (c) au moins un agent texturant, caractérisée en ce que l'agent texturant est un amphotère avec deux pKa qui remplissent les conditions suivantes: $pKa1 < pKa2$; $pKa1 > 2$; $pKa2 < 12$ et $5 < (pKa1 + pKa2)/2 < 10$

3. revendications: 1-10(en partie)

Composition comprenant: (a) l'oxyde de magnésium, (b) au moins un agent absorbant, et (c) au moins un agent texturant, caractérisée en ce que l'agent texturant est un amphotère avec deux pKa qui remplissent les conditions suivantes: $pKa1 < pKa2$; $pKa1 > 2$; $pKa2 < 12$ et $5 < (pKa1 + pKa2)/2 < 10$

4. revendications: 1-11(en partie)

Composition comprenant: (a) citrate de sodium, (b) au moins un agent absorbant, et (c) au moins un agent texturant, caractérisée en ce que l'agent texturant est un amphotère avec deux pKa qui remplissent les conditions suivantes: $pKa1 < pKa2$; $pKa1 > 2$; $pKa2 < 12$ et $5 < (pKa1 + pKa2)/2 < 10$

5. revendications: 1-10(en partie)

Composition comprenant: (a) des acides aminés tels que la glycine ou l'acide glutamique et leurs sels tels que la glutamine sodique, (b) au moins un agent absorbant, et (c) au moins un agent texturant, caractérisée en ce que l'agent texturant est un amphotère avec deux pKa qui remplissent les conditions suivantes: $pKa1 < pKa2$; $pKa1 > 2$; $pKa2 < 12$ et $5 < (pKa1 + pKa2)/2 < 10$

6. revendications: 1-10(en partie)

**ABSENCE D'UNITÉ D'INVENTION
FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE B**

Numéro de la demande

FA 774634
FR 1261358

La division de la recherche estime que la présente demande de brevet ne satisfait pas à l'exigence relative à l'unité d'invention et concerne plusieurs inventions ou pluralités d'inventions, à savoir :

Composition comprenant: (a) l'acide succinique, (b) au moins un agent absorbant, et (c) au moins un agent texturant, caractérisée en ce que l'agent texturant est un amphotère avec deux pKa qui remplissent les conditions suivantes: $pK_{a1} < pK_{a2}$; $pK_{a1} > 2$; $pK_{a2} < 12$ et $5 < (pK_{a1} + pK_{a2})/2 < 10$

7. revendications: 1-10(en partie)

Composition comprenant: (a) un mélange de carbonate de calcium et de citrate de sodium monobasique, (b) au moins un agent absorbant, et (c) au moins un agent texturant, caractérisée en ce que l'agent texturant est un amphotère avec deux pKa qui remplissent les conditions suivantes: $pK_{a1} < pK_{a2}$; $pK_{a1} > 2$; $pK_{a2} < 12$ et $5 < (pK_{a1} + pK_{a2})/2 < 10$

La première invention a été recherchée.

Les inventions I-VII ne sont pas liées entre elles par un seul concept inventif général parce-que le concept inventif commun: composition comprenant (b) au moins un agent absorbant, et (c) au moins un agent texturant, caractérisée en ce que l'agent texturant est un amphotère avec deux pKa qui remplissent les conditions: $pK_{a1} < pK_{a2}$; $pK_{a1} > 2$; $pK_{a2} < 12$ et $5 < (pK_{a1} + pK_{a2})/2 < 10$; a été divulgué par les documents suivants: Le document GB 2 085 899 A décrit (les références entre parenthèses s'appliquent à ce document) une composition comprenant un agent texturant comme le bicarbonate de sodium et un agent absorbant comme un copolymère d'acide polyacrylique (rev. 1, 4-6, 9 et 11).

Le document CN 101 215 463 A décrit (les références entre parenthèses s'appliquent à ce document) une composition comprenant un agent texturant comme le bicarbonate de sodium et un agent absorbant comme un polymère d'acrylamide (rev. 1, abstract).

Le document US 5 342 543 A décrit (les références entre parenthèses s'appliquent à ce document) une composition comprenant un agent texturant comme le bicarbonate de sodium et un agent absorbant comme un polymère de polyacrylate (rev. 2 et 3).

Par conséquent, une composition comprenant (b) au moins un agent absorbant, et (c) au moins un agent texturant, caractérisée en ce que l'agent texturant est un amphotère avec deux pKa qui remplissent les conditions: $pK_{a1} < pK_{a2}$; $pK_{a1} > 2$; $pK_{a2} < 12$ et $5 < (pK_{a1} + pK_{a2})/2 < 10$; ne peut être considérée comme une caractéristique technique qui apporte une contribution par rapport à l'état de la technique.

En conclusion, les groupes d'inventions I-VII ne sont pas liés entre eux par des caractéristiques techniques particulières communes ou correspondantes et ils définissent 7 inventions différentes.

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1261358 FA 774634**

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 **24-07-2013**

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
GB 2085899	A	06-05-1982	AUCUN	

CN 101215463	A	09-07-2008	AUCUN	

US 5342543	A	30-08-1994	AUCUN	
