

19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

11) N° de publication : 2 943 064

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

21) N° d'enregistrement national : 09 01157

51) Int Cl⁸ : C 08 K 5/01 (2006.01), C 08 K 5/09, 5/101, C 08 L 83/
04, C 09 J 183/04, C 09 D 7/06, 127/06

12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22) Date de dépôt : 12.03.09.

30) Priorité :

43) Date de mise à la disposition du public de la
demande : 17.09.10 Bulletin 10/37.

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 :

71) Demandeur(s) : TOTAL RAFFINAGE MARKETING —
FR.

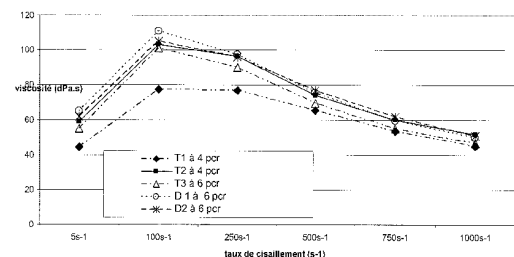
72) Inventeur(s) : WESTELYNCK ANTOINE.

73) Titulaire(s) : TOTAL RAFFINAGE MARKETING.

74) Mandataire(s) : CABINET HIRSCH POCHART ET
ASSOCIES.

54) DILUANT HYDROCARBONE A BAS TAUX DE COV POUR MATERIAUX DE CONSTRUCTION.

57) L'invention concerne un diluant hydrocarboné pour di-
lution de polymère issu de mélanges hydrocarbonés de
point d'ébullition supérieur à 200°C, de point d'écoulement
inférieur à -15°C selon la norme ASTM D97, et comprenant
plus de 50% d'isoparaffines obtenus à partir d'hydrocarbu-
res hydrodésparaffinés de température d'ébullition compris
entre 280 et 450°C.



FR 2 943 064 - A1



DILUANT HYDROCARBONE A BAS TAUX DE COV POUR MATERIAUX
DE CONSTRUCTION

La présente invention concerne un diluant hydrocarboné à bas taux de
5 COV pour utilisation dans les matériaux de construction notamment dans les
compositions et matériaux à base de résines et les mastics. Elle concerne
également les composition et matériaux de construction contenant ce diluant.

De nombreux produits sont utilisés dans les matériaux de construction,
par exemple pour les revêtements de sols, les peintures, les papiers peints et les
10 mastics pour les fenêtres ou les joints de sanitaires. Ils sont constitués en général
d'un ou deux composants actifs dont la viscosité est ajustée pour l'application
visée par l'ajout d'un diluant. Ces diluants sont mélangés à au moins une résine,
un polymère et/ou tout autre pâte de viscosité élevée et ont tendance soit tout de
suite, soit avec le temps à s'évaporer et/ou se dégrader et à être une source
15 d'émissions souvent toxiques pour l'environnement et plus particulièrement
pour les santés humaine et animale. Ces émissions sont appelées des émissions
de COV (ou composés organiques volatils - VOC en anglais). Ces émissions
environnant la vie de tous les jours constituent une source importante de
pollution intérieure des habitations, des bureaux et des administrations et de
20 tout espace enfermé dont l'aération est limitée en tout cas non ouverte
directement à la circulation d'air. Ces émissions peuvent être majeures au
moment de la pose mais il peut également y avoir un effet à plus long terme par
une volatilité rémanente en fonction du temps ou même liée à la dégradation
progressive du revêtement ou de la composition adhésive ou du mastic.
25 L'inconvénient de ces matériaux dépend de la quantité de matériaux utilisés, de
la ventilation du local où il est utilisé et de l'environnement de travail le temps
de sa mise en place.

Les émissions résultant des matériaux de construction sont liées
notamment à la nature et à l'émissivité des diluants utilisés dans ces matériaux.
30 Ces diluants visant la réduction de viscosité momentanée des matériaux sont
classés en au moins trois types de composés qui résultent de différents schémas
nationaux ou internationaux aboutissant à l'attribution d'un label ou définissant
les limites d'émissions acceptables pour ces produits : ce sont par
exemple AgBB et Blau Engel en Allemagne, M1 en Finlande, le label « Danish
35 Indoor Climate label » ou DICL au Danemark ou encore le protocole de
l'AFSSET (Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du
Travail) en France. Le regroupement des caractéristiques de ces produits VOC
tels que définis par l'Organisation Mondiale de la Santé et repris dans la norme

ISO 16000-6 a permis d'établir la classification reprise dans le tableau 1 ci-après:

TABLEAU 1

5

	Température ébullition (°C) ISO 16000-6	Pression (kPa) ISO 16000-6	longueur des chaînes hydrocarbonées
Very VOC ou VVOC	<0°C à 50-100°C	>15 kPa	< C6
VOC	50/100°C à 240/260°C	>100kPa	C6 à C16
Semi VOC	240/260°C à 380/400°C	0.02 à 10-8 kPa	C16 à C22

Dans le cadre de la présente invention, il est recherché des diluants hydrocarbonés qui présentent une faible émissivité, type bas COV, capable de préserver les propriétés fondamentales des matériaux de construction, type revêtement de sols, adhésifs ou mastics, c'est-à-dire la stabilité du matériaux avant et après sa mise en place, son vieillissement, ses propriétés mécaniques, son aspect initial, etc.....

Pour les pâtes PVC utilisées dans le revêtement de sols, il est connu d'utiliser différents types de solvants hydrocarbonés tels que les white spirits, le kérosène, des isoparaffines ou du gasoil : ces composés permettent d'obtenir des propriétés rhéologiques spécifiques nécessaires à l'application du produit et une diminution de la viscosité de la pâte PVC.

Cependant, aucun de ces produits ne présente des caractéristiques satisfaisant les exigences requises pour limiter le taux d'émission en matières volatiles VOC, semi VOC ou very VOC.

Pour satisfaire à la fois les réductions de viscosité et maintenir les propriétés nécessaires à l'application de ces pâtes PVC ou ces mastics, les brevets WO02/086007 et WO2008/033899 proposent l'utilisation d'esters d'acides gras issus d'huiles végétales ou ces huiles elles-mêmes pris en mélange avec des composés mouillants et dispersants dont l'émissivité est nulle et qui maintiennent certaines de propriétés attendues du matériau final. Le brevet WO2004/009738 propose l'utilisation de coupes issues de la transformation du gaz par le procédé Fisher Tropsch par Hydrocraquage/hydro-isomérisation de celles-ci comme diluant pour caoutchoucs à base de silicone.

La présente invention a pour but d'utiliser dans les matériaux de construction notamment les PVC utilisés dans les revêtements de sol et les

mastics des diluants qui ne sont pas d'origine renouvelable, mais d'origine fossile qui permettent de diminuer la viscosité des matériaux afin de faciliter leur manipulation et leur mise en place mais qui concomitamment permettent de maintenir les propriétés physiques requises pour ces matériaux et leur usage long
5 terme. In fine, les produits finis utilisant ces diluants selon l'invention doivent passer les exigences non COV des protocoles tels que Afsset, AgBB ou Blau Engel.

La présente invention a donc pour objet un diluant hydrocarboné à faible émission de COV pour dilution de polymère dans les matériaux de
10 construction, ce diluant étant issu de mélanges hydrocarbonés de point d'ébullition supérieur à 200°C et de point d'écoulement inférieur à -15°C obtenus à partir d'hydrocarbures hydrodéparaffinés de températures d'ébullition comprises entre 280°C et 450°C et de teneur en soufre inférieure à 10 ppm.

On entend par « à faible émission de COV », les diluants qui en
15 mélange dans les matériaux de construction, par exemple des revêtements ou des mastics passent les exigences des schémas d'évaluation tels que AgBB, Blau Engel ou AFSSET.

De tels diluants combinent les avantages d'atteindre des caractéristiques de produits finaux identiques à ceux initialement fabriqués avec
20 des diluants semi VOC, VOC ou very VOC, avec ceux de disposer d'une volatilité très faible, inférieure aux produits de l'art antérieur.

De préférence, les diluants selon l'invention sont choisis parmi les coupes hydrocarbonées hydrodéparaffinées dont la viscosité à 40°C selon la
25 norme ASTM D445 est supérieure à 5 mm²/s, plus particulièrement les coupes de viscosité supérieure à 7mm²/s à 40°C.

On choisit les coupes hydrocarbonées hydrodéparaffinées sont issues de l'hydrodéparaffinage de différentes coupes gazoles obtenues par distillation
atmosphérique, distillation sous vide, hydrotraitement, hydrocraquage, craquage catalytique et/ou viscoréduction, ou encore de produits issus de la conversion de
30 la biomasse, éventuellement après traitement de désulfuration et/ou de désaromatisation complémentaire.

Pour certaines des applications de l'invention, ces coupes peuvent présenter des intervalles de distillation larges de plus de 50°C dans l'intervalle
280°C-450°C, ou des coupes plus étroites.

35 Ainsi dans un mode préféré de l'invention, le diluant est issu d'une coupe de distillation d'hydrocarbures hydrodéparaffinés de point d'écoulement selon la norme ASTM D97 inférieur à -30°C. Parallèlement, le point éclair de ces composés selon l'invention est très haut, supérieur à 140°C. L'obtention

d'un point d'écoulement très bas favorise le maintien du diluant dans un mélange, par exemple avec des résines PVC ou des polymères pour mastics, et limite, voire empêche le ressuage de celui-ci. L'absence de ressuage est particulièrement recherchée à basse température.

5 Les diluants selon l'invention sont en outre constitués d'une majorité d'isoparaffines et d'une minorité de normale paraffines. De préférence, les diluants contiennent plus de 50% en poids d'isoparaffines et moins de 20% de normales paraffines.

10 Dans un mode préféré, les diluants sont obtenus à partir d'hydrocarbures ayant été fortement hydrodéparaffinés et donc contiennent plus de 65% en poids d'isoparaffines et moins de 10 % de normale paraffines. Ils contiennent cependant des quantités de naphènes généralement de l'ordre de 25 à 35% en poids.

15 Plus généralement, les diluants selon l'invention sont obtenus à partir d'hydrocarbures de longueurs de chaînes majoritairement supérieures à 16 atomes de carbone. Ainsi, ce diluant est composé de moins de 65% en poids d'hydrocarbures ayant une longueur de chaîne comprise entre 16 et 22 atomes de carbone connus comme étant des hydrocarbures semi-VOC, et plus de 30% en poids d'hydrocarbures ayant une longueur de chaîne supérieure à 22 atomes de carbone non VOC, car pas ou peu volatil. Dans un mode préféré, le diluant est
20 composé de moins de 50% en poids d'hydrocarbures ayant une longueur de chaîne comprise entre 16 et 22 atomes de carbone, et plus de 40% en poids d'hydrocarbures ayant une longueur de chaîne supérieure à 22 atomes de carbone.

25 De façon encore préférée, le diluant pourra comprendre moins de 25% en poids d'hydrocarbures ayant une longueur de chaîne comprise entre 16 et 22 atomes de carbone, et plus de 75% en poids d'hydrocarbures ayant une longueur de chaîne supérieure à 22 atomes de carbone.

30 Comme ces diluants peuvent être mis en mélange avec d'autres composés, la présente invention a également pour objet une composition de diluants à faible émission de COV. Cette composition, deuxième objet de l'invention, comprend principalement des hydrocarbures hydrodéparaffinés comme décrits ci-dessus mais aussi des hydrocarbures constitués des diluants classiques tels que les acides et esters d'acides gras de chaînes carbonées de plus
35 de 16 atomes de carbone, des coupes de type gazole hydrotraitées et/ou hydrocraquées de point d'ébullition compris entre 280 et 450°C. Bien entendu, l'intervalle de coupe retenu pour ces diluants classiques sera adapté par l'homme du métier au diluant principal hydrodéparaffiné à bas COV. Les mélanges ainsi

préparés pour obtenir des compositions diluantes à bas COV contiendront plus de 50% en poids d'isoparaffines et moins de 20% en poids de normales paraffines. Le taux de naphènes présent sera compris entre 10 et 30% en poids.

Les compositions diluantes préférées comprendront plus de 60% en poids d'isoparaffines et moins de 10% en poids de normales paraffines, la différence étant constituée des naphènes présents.

Dans le cadre de ce mode de réalisation de la présente invention, la composition diluante comprendra plus de 40 % en poids de diluant hydrodéparaffiné, et de manière préférentielle plus de 60% en poids.

Comme pour le diluant selon l'invention, seul, la composition comprendra moins de 65% en poids d'hydrocarbures ayant une longueur de chaîne comprise entre 16 et 22 atomes de carbone, et plus de 30% en poids d'hydrocarbures ayant une longueur de chaîne supérieure à 22 atomes de carbone.

Un troisième objet de l'invention est l'utilisation du diluant hydrodéparaffiné selon l'invention seul ou en combinaison avec au moins un diluant classique pour la dilution de résines utilisées pour la fabrication de matériaux de construction.

Les diluants utilisés seuls ou en combinaison avec un diluant classique ne modifient aucune des caractéristiques physiques des formulations de résines dans lesquelles ils sont utilisés, notamment la stabilité thermique, les propriétés optiques et mécaniques et la volatilité à 70°C du produit fini. En outre, les émissions de COV des produits finis les contenant passent les exigences AgBB, Blau Engel ou Afsset.

On entend ici par résines des résines PVC qui sont introduites dans les pâtes PVC (ou Plastisols) utilisées dans la fabrication de revêtements de sols, d'enduits pour fils ou textiles, de papiers peints, de films souples, de bâches, de mastics, etc Ces pâtes sont obtenues par homopolymérisation de polychlorure de vinyle ou PVC, ou polymérisation de PVC avec un comonomère par exemple des lactones ou encore d'autres oléfines susceptibles de se polymériser avec le chlorure de vinyle et entrant dans la composition de ces résines.

On entend en outre par mastics des compositions à base de polymères ou résines associés à d'autres composés connus de l'homme du métier, tels que plastifiants, charges et diluant permettant l'ajustement de la viscosité.

Un quatrième objet de l'invention est l'utilisation du diluant hydrodéparaffiné seul ou en combinaison avec un diluant classique pour la

dilution de mastic ou d'adhésifs à base de silicone ou de polymères silicones modifiés de type MS polymer (MS= modified silane ou silane modifié en français). Il s'agit notamment de polysiloxane ou de polyéther à terminaison silane mélangés à tout autre composé connu de l'homme du métier, tel que
5 plastifiants, charges minérales, additifs, promoteur d'adhésion, catalyseur, etc....

L'invention peut donc se définir par les caractéristiques suivantes :

Elle concerne un diluant hydrocarboné pour dilution de polymère issu de mélanges hydrocarbonés de point d'ébullition supérieur à 200°C, de point d'écoulement inférieur à -15°C selon la norme ASTM D97, et comprenant
10 plus de 50% d'isoparaffines obtenus à partir d'hydrocarbures hydrodéparaffinés de température d'ébullition compris entre 280 et 450°C.

Ce diluant a de préférence une température d'ébullition comprise entre 280 et 450°C.

Ce diluant a de préférence un point d'écoulement inférieur à - 30°C
15 selon la norme ASTM D 97.

Ce diluant a de préférence une viscosité supérieure à 5 mm²/s à 40°C, et notamment supérieure à 7mm²/s à 40°C, selon la norme ASTM D445.

Ce diluant est de préférence issu d'hydrocarbures hydrodéparaffinés, notamment de l'hydrodéparaffinage de différentes coupes gazoles obtenues par
20 distillation atmosphérique, distillation sous vide, hydrotraitement, hydrocraquage, craquage catalytique et/ou viscoréduction, ou encore de produits issus de la conversion de la biomasse, éventuellement après traitement de désulfuration et/ou de désaromatation complémentaire.

Ce diluant est de préférence issu d'une coupe de distillation
25 d'hydrocarbures hydroparaffinés de point d'écoulement selon la norme ASTM D97 inférieur à -30°C et de point éclair supérieur à 140°C.

Ce diluant comprend de préférence plus de 50% en poids d'isoparaffines et moins de 20% de normales paraffines, notamment plus de 65 % en poids d'isoparaffines et moins de 10 % de normales paraffines.

30 Ce diluant comprend de préférence moins de 65% en poids d'hydrocarbures ayant une longueur de chaîne comprise entre 16 et 22 atomes de carbone, et plus de 30% en poids d'hydrocarbures ayant une longueur de chaîne supérieure à 22 atomes de carbone.

Ce diluant comprend de préférence moins de 50% en poids
35 d'hydrocarbures ayant une longueur de chaîne comprise entre 16 et 22 atomes de carbone, et plus de 40% en poids d'hydrocarbures ayant une longueur de chaîne supérieure à 22 atomes de carbone.

Ce diluant est de préférence dépourvu de normales paraffines et/ou d'aromatiques.

Sa teneur en soufre est de préférence inférieure à 10 ppm, notamment inférieure à 2 ppm.

5 Il contient de préférence moins de 100 ppm d'aromatiques.

L'invention concerne aussi une composition de diluants comprenant le diluant décrit plus haut en combinaison avec au moins un diluant dit « classique », par exemple appartenant au groupe constitué par les acides et esters d'acides gras de chaînes carbonées de plus de 16 atomes de carbone, des
10 coupes de type gazole hydrotraitées et/ou hydrocraquées de point d'ébullition compris entre 200 et 450°C, notamment entre 280 et 450°C, ou entre 200 et 300°C.

Cette composition comprend de préférence plus de 50% en poids d'isoparaffines et moins de 20% en poids de normales paraffines, de préférence
15 plus de 60% en poids d'isoparaffines et moins de 10% en poids de normales paraffines.

Cette composition comprend de préférence plus de 40 % en poids de diluant hydrodéparaffiné, de préférence plus de 60% en poids.

L'invention concerne également une composition de polymère ou
20 résine diluée avec un diluant tel que décrit précédemment, de préférence pour matériaux de construction, en particulier résines pour matériaux de construction, adhésifs, revêtements de sols, papiers peints et mastics, notamment mastics ou adhésifs à base de silicone ou de polymères silicones modifiés.

L'invention concerne également l'utilisation du diluant
25 hydrodéparaffiné tel que décrit précédemment, seul ou en combinaison avec au moins un diluant dit « classique », par exemple appartenant au groupe constitué par les acides et esters d'acides gras de chaînes carbonées de plus de 16 atomes de carbone, des coupes de type gazole hydrotraitées et/ou hydrocraquées de
30 point d'ébullition compris entre 200 et 450°C, notamment entre 280 et 450°C, pour la dilution de résines pour matériaux de construction, dans les adhésifs, les revêtements de sols, les papiers peints et les mastics, notamment les mastics ou adhésifs à base de silicone ou de polymères silicones modifiés.

Les avantages de la présente invention sont décrits dans les exemples donnés ci-après à titre illustratif mais non limitatif de l'invention.

35

EXEMPLE 1

Le présent exemple décrit les différents diluants utilisés comprenant ceux de l'art antérieur, référencés Ti et ceux de l'invention référencés Di et leur utilisation comparée dans des formulations de pâte PVC.

Ce sont pour les diluants de l'art antérieur, le White spirit (T1), Le kérosène (T2), le dodécylbenzène (T3) et enfin une coupe gazole hydrocraquée (T4) de coupe 300°C et plus. Pour les diluants de l'invention, ce sont deux produits issus de la distillation d'une coupe hydrodéparaffinée 280-450°C, D1 correspondant à une coupe 290-380°C et D2 à une coupe distillant à plus de 340°C. Un troisième diluant D3 correspond au mélange de 70% poids de diluant D1 avec 30% de T4.

Le tableau 1 ci-après regroupe les caractéristiques de tous les diluants testés.

TABLEAU 1

15

	Méthode d'essai	Unité	T1	T2	T3	T4	D1	D2	D3
Point initial de distillation	ASTM D86	°C	182	233	280	305	289	334	295
Point final de distillation	ASTM D86	°C	216	264	310	347	373	378	380
Intervalle de distillation		°C	34	31	30	42	84	44	85
Viscosité à 20°C	ASTM D445	mm ² /s	1,7	3,3		11	17,7	21,4	13,0
Viscosité à 40°C	ASTM D445	mm ² /s		2,3	5,5	6,1	7,7	10,6	7,1
Point d'écoulement	ASTM D97	°C	<-30	<-20		-2	-42	-35	-18
Point Éclair	ASTM D93	°C	65	103		159	149	175	151
répartition des carbones	ASTM D2887	%pds							
<C16			100	94	0	0	8,0	0,5	4,1
C16-C22			0	6	100	90,1	48,8	20,7	62,8
>C22			0	0	0	9,8	44,2	78,8	33,1
Composition	GC MS	%pds							
isoalcanes			24,9	30,5	0	59,0	73,1	65,7	69,5
n alcanes			21,3	24,0	0	8,3	0	0	5,5
cycloalcanes			53,8	45,5	0	32,7	26,9	34,3	25,0
aromatiques			0	0	100	0	0	0	0

Ces différents diluants ont été testés dans une formulation simple de pâte PVC compacte utilisable dans les revêtements de sol, pour comparer les

taux d'utilisation de diluants D1 et D2 selon l'invention à ceux de l'art antérieur, T1, T2 et T3. On utilise comme résine PVC, un LACOVYL PB1704 commercialisé par Arkema à un taux de 100 parties en présence d'un plastifiant de type DINP (diisononylphthalate) à un taux de 40pcr (pcr = pour cent parties de
5 resine PVC) et on prépare des échantillons contenant 0, 2, 4 et 6 pcr de diluant.

On mesure l'évolution de la viscosité mesurée en poises selon la norme EN3219 en fonction du taux de cisaillement de 1 à 1000 s⁻¹ des formules dites « compactes » obtenues après 2 heures puis 24 heures, ces résultats sont rassemblés dans le tableau 2 ci-après.

10

TABLEAU 2

temps de stockage		2H						24H					
	Taux diluant	5s ⁻¹	100s ⁻¹	250s ⁻¹	500s ⁻¹	750s ⁻¹	1000s ⁻¹	5s ⁻¹	100s ⁻¹	250s ⁻¹	500s ⁻¹	750s ⁻¹	1000s ⁻¹
T1	0pcr	126	202	188	140	107	89,3	118	235	205	154	122	99,9
	2 pcr	81,1	131	123	93,4	73,3	59,7	76,5	144	132	99,6	79,8	65,1
	4 pcr	44,6	77,3	76,7	65,3	53,5	45	44,6	77,3	76,7	65,3	53,5	45
	6 pcr	30,9	52,8	54,4	48	41,9	36,5	30,9	55,5	56,3	49,8	43,4	37,7
T2	0 pcr	130	213	198	145	115	92,5	134	261	226	167	133	110
	2 pcr	95,8	151	138	102	78,8	64,8	90,6	165	147	109	83,7	66,8
	4 pcr	65	102	95,6	76,2	60,5	50,2	59	103	96,2	74	59,8	51,8
	6 pcr	39,8	66,3	63	54,1	45,9	38,8	37,1	60,5	59,8	51,2	43,8	37,8
T3	0 pcr	130	211	187	140	110	91	130	250	207	154	122	101
	2 pcr	105	172	152	109	83,7	66,1	94,5	175	150	109	86,7	75,7
	4 pcr	73,3	124	113	84,4	65,2	52,3	70,2	128	116	86,9	66,7	53,4
	6 pcr	58,8	102	92,7	72,6	56,6	45,7	55,2	101	90,1	69,6	55,2	46,6
D1	0 pcr	139	238	214	156	121	96,2	141	266	228	171	131	109
	2 pcr	120	199	172	122	91,4	72,2	113	196	166	120	94,7	79,3
	4 pcr	85,4	138	123	91,6	71,7	58,2	81,5	142	124	91,3	72,8	62,2
	6 pcr	65,3	108	97	76	60	49,7	65,1	111	97,4	75,3	59,4	49,9
D2	0 pcr	133	219	195	145	114	94,1	117	234	208	157	122	102
	2 pcr	110	170	154	112	85,5	74,6	106	190	166	123	96,5	79,2
	4 pcr	82	129	117	88,1	69	59,5	80,5	141	125	93,6	73,6	61,6
	6 pcr	59,3	93,6	88,8	72,2	57,3	47,6	61,6	105	96,1	76,6	61,6	51

15

Comparés aux diluants de l'art antérieur, les diluants de l'invention permettent de maintenir les caractéristiques de viscosité des produits finaux attendus après ajustement de leur taux d'utilisation.

Dans la figure 1, on montre en outre que pour des taux de cisaillement identiques du produit fini après 24 heures de stockage les produits obtenus avec les diluants selon l'invention D1 et D2 ont un comportement rhéologique comparable à ceux obtenus avec les diluants T1, T2 et T3 de l'art antérieur.

5 En prenant une deuxième formulation de pâte PVC sous forme cellulaire contenant une résine PVC LACOVYL PB1156 commercialisée par Arkema mais contenant 50 pcr de DINP, on a étudié le comportement rhéologique des différentes pâtes préparées avec les mêmes diluants que dans le cas précédent avec les mêmes taux de dilution par des mesures de viscosité de
10 type Brookfield (méthode EN 2555). Les viscosités mesurées sont rassemblées dans le tableau 3 ci-après.

TABLEAU 3

Viellissement	RHEOLOGIE BROOKFIELD EN 2555 20 tr/min, mobile 6, viscosité en poises							
	2H				24H			
	0	2	4	6	0	2	4	6
Taux d'utilisation (pcr)								
T1	88,5	56,5	44	36,5	90,5	58	43	40
T2	85	65	50	40	75	53	40	32
T3	88	75	68	65	78	63	51	45
D1	88	70	61	58	77	58,5	48	42
D2	88	73	68	65	80	63	51	46

L'ensemble de ces résultats nous a permis de calculer et d'extrapoler le taux approximatif complémentaire des diluants selon l'invention à ajouter au produit afin d'obtenir le même profil viscosimétrique qu'avec un diluant de l'art
20 antérieur.

Le tableau 4 rassemble les comparaisons des taux d'utilisation de T2 et T3 comparés à ceux de D1 et D2.

TABLEAU 4

25

Ti (pcr)	Di/ T3 (pcr)	Di/T2 (pcr)
0-3	+ 0,5	+ 1
4-8	+ 1	+ 2
9-15	+ 2	+ 4

Ainsi, pour obtenir le même profil viscosimétrique que la pâte PVC contenant 6 pcr de T2, il faudra utiliser dans la pâte PVC environ 8 pcr d'un

diluant D1 ou D2 selon l'invention. Si on utilise 4 pcr de T3 dans la pâte, il faudra pour obtenir la même viscosité introduire environ 5pcr de D1 ou D2 selon l'invention dans la pâte.

5 **EXEMPLE 2**

Le présent exemple donne une comparaison des performances d'une formulation de pâte PVC utilisant les diluants selon l'invention avec celles utilisant des diluants de l'art antérieur. Cette formulation est celle d'un
10 revêtement de sol contenant des résines PVC commercialisées par ARKEMA. Cette formulation particulière contient :

TABLEAU 5

Résine PVC	Lacovyl PB1704	80 pcr
Résine PVC	Lacovyl PS1060	20 pcr
Plastifiant	famille phtalate	37 pcr
Stabilisant	complexe organométallique*	2,5 pcr
co-stabilisant	base végétale époxydée	2 pcr
diluant à évaluer	T1, T2, T3, D1, D2	2-2,5-3pcr **

* par exemple carboxylate Al, Sn, Ti, Zn

** suivant le diluant afin de garder le même profil viscosimétrique dans tous les cas.

20 Pour cette formulation, on mesure les caractéristiques de comportement en désaération, la stabilité thermique de la pâte, les propriétés optiques et mécaniques, la volatilité de la pâte à 70°C et enfin les émissions de COV émanant de la pâte.

25 Le comportement en désaération

Les échantillons de pâte PVC préparés à partir des différents diluants sont placés sous vide jusqu'à 700mm Hg sous atmosphère contrôlée en température (23°C) et en taux d'hygrométrie (50%). Le volume maximal de mousse formée et le temps pour l'obtenir sont mesurés. Un diluant de référence
30 correspondant à un produit commercial est systématiquement testé en parallèle de chaque diluant afin d'apprécier la variation des résultats. Le tableau 6 ci-après rassemble l'ensemble des résultats obtenus.

TABLEAU 6

Désignation	Réf 1	T1	Réf 2	T2	Réf 3	T3	Réf 4	D1	Réf 5	D2
taux diluant (pcr)	3	2	3	2	3	2,5	3	3	3	3
Tps à 600 mm/Hg (s)	38	ND	38	ND	38	ND	38	ND	38	ND
Tps à 700 mm/Hg (s)	100	ND	100	ND	100	ND	100	ND	100	ND
Vol à 1 mn30 (ml)	180	180	180	190	180	200	190	280	190	210
Vol max (ml)	230	220	230	240	230	250	265	320	260	370
Tps à vol max (s)	105	105	105	105	105	105	115	110	115	120

ND : non déterminé

- 5 D'après ce tableau, on constate que le temps nécessaire à l'obtention du volume maximal de mousse est quasiment identique quelque soit le diluant utilisé. Les produits les plus visqueux, D1 et D2 donnent un volume de mousse plus élevé, mais ce volume peut être diminué par l'ajout d'agents spécifiques de débullage ou démoussage bien connus de l'homme du métier.

10

Stabilité thermique :

- 15 Les pâtes PVC sont appliquées en couches d'une épaisseur de 0,9 mm et introduites dans un four à 200°C (par exemple un four Mathis). On suit l'évolution de l'indice de jaune (Yellow index en anglais) en fonction du temps, pour apprécier la dégradation du PVC. Les résultats sont donnés dans le tableau 7 ci-après.

TABLEAU 7

20

Temps (min)	taux diluant (pcr)		Yellow index			
	1	2	1	2	3	4
T1	2	2	4,0	4,5	6,7	19,6
T2	2	2	3,6	4,6	7,0	21,4
T3	2,5	2,5	3,6	5,0	6,8	22,6
D1	3	3	3,6	5,0	7,5	22,2
D2	3	3	3,7	4,9	7,6	26,1

Ces résultats ne montrent aucune différence significative entre les différents diluants testés.

25

Propriétés optiques :

Les pâtes sont appliquées en couche d'une épaisseur de 0,9 mm et placées dans un four Mathis à 200°C pendant 2 minutes, puis on mesure les propriétés optiques de chaque couche au moyen d'un appareil de type Hazemeter selon une méthode basée sur la norme ASTM D1003 pour déterminer les indices de transparence (Transparency) ou T, de trouble (Haze) ou H, ou de clarté (Clarity) ou C, ainsi que l'indice de matité (Matness) ou M selon une méthode basée sur la norme ASTM D523, la matité étant le complément à 100 de la mesure de la brillance (gloss en anglais). L'ensemble des résultats mesurés est rassemblé dans le tableau 8 ci-après.

TABLEAU 8

	taux diluant (pcr)	T	H	C	M
T1	2	90,6	43,1	23,2	50,3
T2	2	91,9	39,2	23,2	52,7
T3	2,5	91,7	42,7	23,5	49,3
D1	3	92,4	40,5	24,5	48,8
D2	3	92,3	39,8	20,8	49,0

Ces résultats ne montrent aucune différence significative entre les différents diluants testés.

Propriétés mécaniques :

20

Les pâtes PVC sont appliquées en couche d'une épaisseur de 0,9mm et placées dans un four Mathis à 200°C pendant 2 minutes, puis on mesure les propriétés mécaniques de chaque couche selon la norme ISO R527. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 9 ci-après.

25

TABLEAU 9

	taux diluant (pcr)	Module à 100% (N/mm ²)	Résistance à la Rupture (N/mm ²)	Allongement à la rupture (%)
T1	2	11,5	19,8	254,9
T2	2	10,1	18,4	258,5
T3	2,5	11,5	19,5	252,8
D1	3	11,9	19,3	254,6
D2	3	11,9	19,4	255,4

Ces résultats ne montrent aucune différence significative entre les différents diluants testés.

Volatilité à 70°C :

5

Les pâtes PVC sont appliquées en couche d'une épaisseur de 0,9mm et placées dans un four Mathis à 70°C pendant 2 minutes, puis on mesure la volatilité en fonction du temps (après 1h, après 4h puis après 24h), la volatilité étant exprimée en perte en masse (en % poids). Les résultats sont rassemblés dans le TABLEAU 10 ci-après.

10

TABLEAU 10

perte de masse (%)	taux diluant (pcr)	après 1h	après 4h	après 24h
T1	2	0,43	0,75	1,44
T2	2	0,35	0,69	1,32
T3	2,5	0,1	0,13	0,92
D1	3	0,08	0,09	0,50
D2	3	0,02	-0,04	0,19
D3	3	0,08	0,11	0,57

15 Ces résultats ont été rapportés dans le diagramme de la figure 2. On observe une diminution notable des composés les plus volatils en utilisant les diluants D1, D2 et D3 selon l'invention par rapport à l'utilisation de diluants classiques T1, T2 et T3.

20 Emissions de COV :

Quatre échantillons de revêtement de sol de même composition, correspondant à des pâtes PVC contenant des respectivement des diluants T2, D1, D2 et D3 ont été préparés sur une ligne d'enduction dans les conditions opératoires suivantes :
 25 température 200°C pendant 2 minutes, épaisseur de la couche 0,9 mm, et taux identique de diluant pour les quatre diluants testés soit 3 pcr. Les échantillons ont été testés selon la norme ISO16000-9 dans les conditions ci-après :

30

TABLEAU 11

Emission COV (µg/m ³)	AgBB	Afsset	T2	D1	D2	D3
COV totaux (C6- C16) après 3 jours	<10000	<10000	9381	819	462	768
substances carcinogéniques après 3 jours	<10	<10	Non détecté	Non détecté	Non détecté	Non détecté
COV totaux (C6- C16) après 28 jours	<1000	<1000	799	90	<162	77
SVOC (C16-C22) après 28 jours	<100	-	0	13,4	0	30,6
substances carcinogéniques après 28 jours	<1	<1	Non détecté	Non détecté	Non détecté	Non détecté
R selon AgBB	<1	-	0,15	0,025	0,15	0,025
R selon Afsset	-	<1	0,05	0,023	0,05	0,022
Substances non identifiées après 28 jours	<100	-	391	0	0	0

5 Les COV émis sont prélevés en sortie de chambre par adsorption sur des cartouches de type TENAX, les composés chimiques retenus sont ensuite récupérés par désorption chimique puis concentrés sur piège cryogénique avant injection sur une colonne capillaire de chromatographie gazeuse. Les COV sont ainsi séparés par chromatographie gaz au moyen d'une colonne capillaire. La

10 détection, l'identification et la quantification des composés organiques sont réalisées au moyen d'un spectromètre de masse connecté à la sortie de la colonne de chromatographie, selon la norme ISO 16000-6.

Les résultats obtenus, rassemblés dans le tableau 12 ci-après, ont ensuite été comparés aux limites des schémas de réduction des COV prévus dans

15 les protocoles AgBB du 1er mars 2008 et Afsset d'octobre 2006.

20

25

TABLEAU 12

Emission COV ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	AgBB	Afsset	T2	D1	D2	D3
COV totaux (C6-C16) après 3 jours	<10000	<10000	9381	819	462	768
substances carcinogéniques après 3 jours	<10	<10	Non détecté	Non détecté	Non détecté	Non détecté
COV totaux (C6-C16) après 28 jours	<1000	<1000	799	90	<162	77
SVOC (C16-C22) après 28 jours	<100	-	0	13,4	0	30,6
substances carcinogéniques après 28 jours	<1	<1	Non détecté	Non détecté	Non détecté	Non détecté
R selon AgBB	<1	-	0,15	0,025	0,15	0,025
R selon Afsset	-	<1	0,05	0,023	0,05	0,022
Substances non identifiées après 28 jours	<100	-	391	0	0	0

5 Les échantillons formulés à base des diluants D1, D2 et D3 selon l'invention respectent les exigences des protocoles AgBB et Afsset alors que celui utilisant le diluant T2 de l'art antérieur n'est pas conforme aux exigences du schéma AgBB en terme de substances non identifiées après 28 jours, et la mesure des COV totaux s'avère très proche de la limite AgBB ou Afsset.

10 Le présent exemple a donc bien montré que les diluants selon l'invention permettent de préparer des pâtes PVC et même des revêtements de sols qui présentent les mêmes propriétés physiques que les produits utilisés antérieurement tout en ne présentant pas l'inconvénient de fortes émissions de COV.

REVENDEICATIONS

1 – Diluant hydrocarboné pour dilution de polymère issu de mélanges hydrocarbonés de point d'ébullition supérieur à 200°C, de point d'écoulement inférieur à -15°C selon la norme ASTM D97, et comprenant plus de 50% d'isoparaffines obtenus à partir d'hydrocarbures hydrodéparaffinés de température d'ébullition compris entre 280 et 450°C.

2 - Diluant selon la revendication précédente, caractérisé en ce que sa viscosité est supérieure à 5 mm²/s à 40°C, et de préférence supérieure à 7mm²/s à 40°C, selon la norme ASTM D445.

3 – Diluant selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le diluant est issu d'hydrocarbures hydrodéparaffinés, de préférence de l'hydrodéparaffinage de différentes coupes gazoles obtenues par distillation atmosphérique, distillation sous vide, hydrotraitement, hydrocraquage, craquage catalytique et/ou viscoréduction, ou encore de produits issus de la conversion de la biomasse, éventuellement après traitement de désulfuration et/ou de désaromatisation complémentaire.

4 - Diluant l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est issu d'une coupe de distillation d'hydrocarbures hydroparaffinés de point d'écoulement selon la norme ASTM D97 inférieur à -30°C et de point éclair supérieur à 140°C.

5 - Diluant selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend plus de 50% en poids d'isoparaffines et moins de 20% de normales paraffines, de préférence plus de 65 % en poids d'isoparaffines et moins de 10 % de normales paraffines.

6 - Diluant selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend moins de 65% en poids d'hydrocarbures ayant une longueur de chaîne comprise entre 16 et 22 atomes de carbone, et plus de 30% en poids d'hydrocarbures ayant une longueur de chaîne supérieure à 22 atomes de carbone.

7 - Diluant selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend moins de 50% en poids d'hydrocarbures ayant une longueur de chaîne comprise entre 16 et 22 atomes de carbone, et plus de 40% en poids d'hydrocarbures ayant une longueur de chaîne supérieure à 22 atomes de carbone.

8 - Diluant selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est dépourvu de normales paraffines et/ou d'aromatiques.

9 - Diluant selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que sa teneur en soufre est inférieure à 10 ppm, de préférence inférieure à 2 ppm.

10 - Diluant selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il contient moins de 100 ppm d'aromatiques.

11 - Composition de diluants comprenant le diluant selon l'une des revendications précédentes en combinaison avec au moins un diluant du groupe constitué par les acides et esters d'acides gras de chaînes carbonées de plus de 16 atomes de carbone, des coupes de type gazole hydrotraitées et/ou hydrocraquées de point d'ébullition compris entre 200 et 450°C, notamment entre 280 et 450°C.

12 - Composition de diluants selon la revendication précédente, caractérisée en ce qu'elle comprend plus de 50% en poids d'isoparaffines et moins de 20% en poids de normales paraffines, de préférence plus de 60% en poids d'isoparaffines et moins de 10% en poids de normales paraffines.

13 - Composition de diluants selon les revendications 11 ou 12, caractérisée en ce qu'elle comprend plus de 40 % en poids de diluant hydrodéparaffiné, de préférence plus de 60% en poids.

14 - Composition de polymère ou résine diluée avec un diluant selon l'une des revendications 1 à 10, de préférence pour matériaux de construction, en particulier résines pour matériaux de construction, adhésifs, revêtements de sols, papiers peints et mastics, notamment mastics ou adhésifs à base de silicone ou de polymères silicones modifiés.

15 - Utilisation du diluant hydrodéparaffiné selon l'une des revendications 1 à 10, seul ou en combinaison avec au moins un diluant du groupe constitué par les acides et esters d'acides gras de chaînes carbonées de plus de 16 atomes de carbone, des coupes de type gazole hydrotraitées et/ou hydrocraquées de point d'ébullition compris entre 200 et 450°C, notamment entre 280 et 450°C pour la dilution de résines pour matériaux de construction, dans les adhésifs, les revêtements de sols, les papiers peints et les mastics, notamment les mastics ou adhésifs à base de silicone ou de polymères silicones modifiés.

1/1

Viscosimètre rotatif (EN 3219) - formulation compacte - stockage 24h

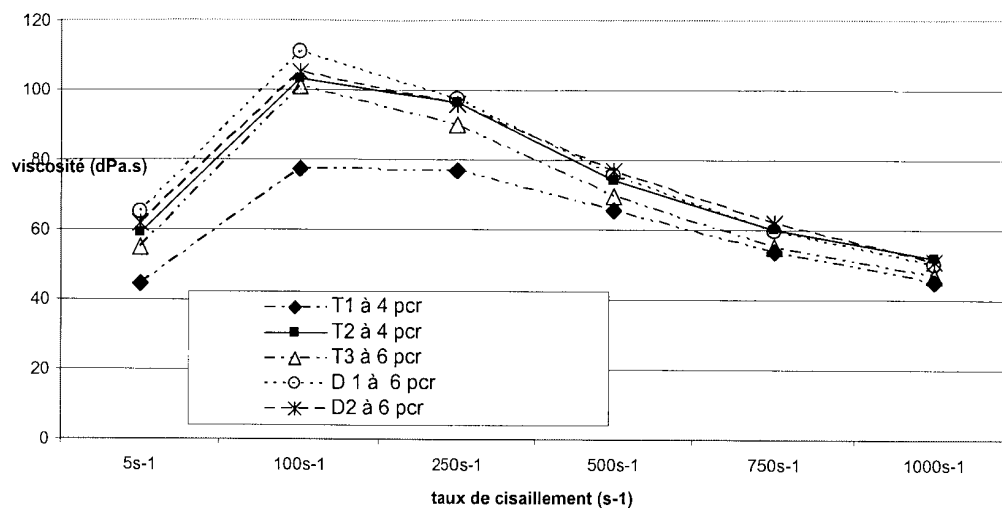


Figure 1

perte de poids (%)

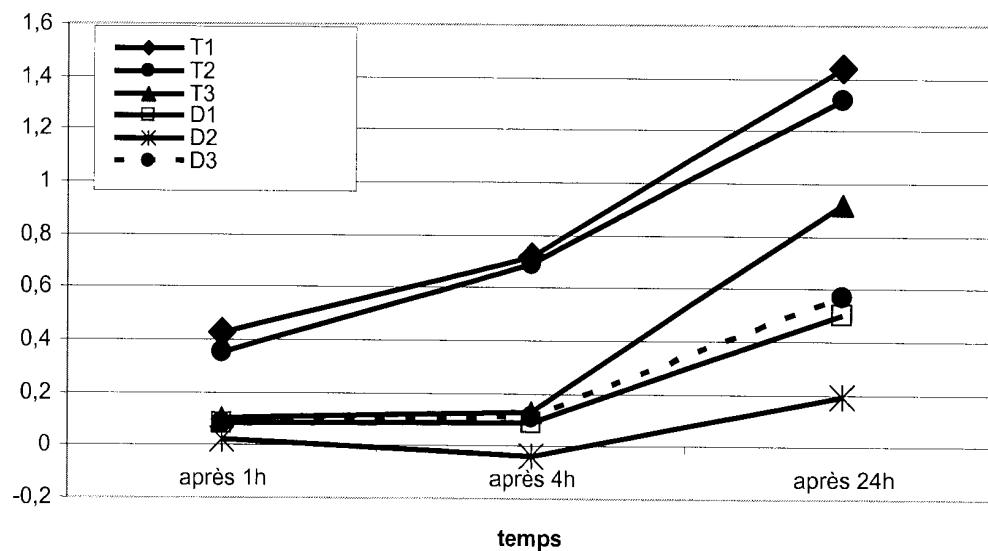


Figure 2



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 721012
FR 0901157

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	US 2005/119403 A1 (ST CLAIR DAVID J [US]) 2 juin 2005 (2005-06-02) * alinéa [0022]; revendication 1 *	1-15	C08K5/01 C08K5/09 C08K5/101 C08L83/04
X	US 5 833 839 A (WITTENBRINK ROBERT JAY [US]; SILVERBERG STEVEN EARL [US]; RYAN DANIEL) 10 novembre 1998 (1998-11-10) * colonne 7, ligne 27-34; revendication 1; tableau 2 *	1-15	C09D7/06 C09D127/06 C09J183/04
X	US 5 374 495 A (ATA MASAFUMI [JP]; KAWASUMI KOICHI [JP]; YAKURA YUJI [JP]; WATANABE HA) 20 décembre 1994 (1994-12-20) * exemples 5,13,14,21 *	1-15	
X	US 2001/021747 A1 (MASUBUCHI NAGANORI [JP]; TASAKA MICHIHISA [JP]) 13 septembre 2001 (2001-09-13) * alinéa [0025]; revendication 1; tableaux 1,4 *	1-15	
X	US 2005/197256 A1 (DUNLOP CARL [ZA]; HLOHLOZA STEWART [ZA]; HOFFMANN PETRUS J [ZA]; KNOT) 8 septembre 2005 (2005-09-08) * alinéa [0027]; revendications 1,2,9,15,20,22,23; tableau 4 *	1-15	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C10M C08K C08L C09D C09J C10G
X	US 7 442 739 B1 (HATFIELD STEPHEN F [US]) 28 octobre 2008 (2008-10-28) * colonne 5, ligne 46-50; revendication 1; tableau 2 *	1-15	
	----- -/--		
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
9 octobre 2009		Bertrand, Samuel	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date	
autre document de la même catégorie		de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		
		& : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement national

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

FA 721012
FR 0901157

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	<p>EXXON MOBIL CORP: "ISOPAR N Hydrocarbon Fluid" PRODUCT INFO, [Online] 1 novembre 2007 (2007-11-01), XP002549388 Extrait de l'Internet: URL:http://www.exxonmobilchemical.com/Public_Files/Fluids/Aliphatics/Europe/Data_Sheet_Isopar_Fluid N.pdf> [extrait le 2009-10-08] * le document en entier *</p>	1-15	<p>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)</p>
X	<p>EXXON MOBIL CORP: "ISOPAR P Hydrocarbon Fluid" PRODUCT INFO, [Online] 1 juillet 2008 (2008-07-01), XP002549389 Extrait de l'Internet: URL:http://www.exxonmobilchemical.com/Public_Files/Fluids/Aliphatics/Europe/Data_Sheet_Isopar_Fluid P.pdf> [extrait le 2009-10-08] * le document en entier *</p>	1-15	
X	<p>EXXON MOBIL CORP: "ISOPAR Paraffinic Solvents" PRODUCT INFO, [Online] 31 décembre 2007 (2007-12-31), XP002549390 Extrait de l'Internet: URL:http://www.exxon.com/USA-English/Lubes/PDS/nause2indexisopar.pdf> [extrait le 2009-10-08] * le document en entier *</p>	1-15	
----- -/--			
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
9 octobre 2009		Bertrand, Samuel	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>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</p>		<p>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</p>	

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 721012
FR 0901157

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		
T	IDEMITSU KOSAN CO., LTD (CHEMICALS DEPT): "IDEMITSU IP Solvent" INTERNET ARTICLE, [Online] pages 1-15, XP002549391 Extrait de l'Internet: URL: http://www.idemitsu-chemicals.de/files/datasheets/broschures/PerformanceChemicals/IPSolvent.pdf [extrait le 2009-10-08] * page 6 * -----	1-15	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
9 octobre 2009		Bertrand, Samuel	
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	

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14) 2

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0901157 FA 721012**

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 09-10-2009

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

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2005119403	A1	02-06-2005	WO 2005054385 A1	16-06-2005

US 5833839	A	10-11-1998	AU 711333 B2	14-10-1999
			AU 1053697 A	03-07-1997
			BR 9611922 A	11-05-1999
			CA 2238417 A1	19-06-1997
			CN 1207116 A	03-02-1999
			DE 69620913 D1	29-05-2002
			DE 69620913 T2	26-09-2002
			EP 0876444 A1	11-11-1998
			ES 2175159 T3	16-11-2002
			JP 4102438 B2	18-06-2008
			JP 2001515461 T	18-09-2001
			NO 982630 A	08-06-1998
			PT 876444 E	30-09-2002
			TW 396206 B	01-07-2000
			US 5906727 A	25-05-1999
			WO 9721787 A1	19-06-1997

US 5374495	A	20-12-1994	AUCUN	

US 2001021747	A1	13-09-2001	DE 60102957 D1	03-06-2004
			DE 60102957 T2	21-04-2005
			EP 1127915 A1	29-08-2001
			US 2008085976 A1	10-04-2008

US 2005197256	A1	08-09-2005	AU 2002332140 A1	17-11-2003
			WO 03093392 A1	13-11-2003

US 7442739	B1	28-10-2008	AUCUN	
