

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication :

2 964 101

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

②① N° d'enregistrement national :

10 56802

⑤① Int Cl⁸ : **C 07 C 67/08** (2006.01), C 07 C 69/44, B 01 J 31/38

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 27.08.10.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 02.03.12 Bulletin 12/09.

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

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : RHODIA POLIAMIDA E ESPECIALI-
DADES LTDA — BR.

⑦② Inventeur(s) : RODRIGUES, EDSON LEME.

⑦③ Titulaire(s) : RHODIA POLIAMIDA E ESPECIALIDA-
DES LTDA.

⑦④ Mandataire(s) : RHODIA OPERATIONS.

⑤④ PROCÉDE DE PREPARATION D'ADIPATE DE DI-ALPHA-METHYLBENZYLE.

⑤⑦ La présente invention concerne un procédé de prépa-
ration de l'adipate de di-alpha-méthylbenzyle par estérifica-
tion directe de l'acide adipique et de l'alcool alpha-
méthylbenzylique. Plus précisément, cette réaction procure
des rendements élevés et est réalisée dans des conditions
douces, en présence d'un catalyseur choisi parmi les ortho-
titanates de tétra-hydrocarbyle.

FR 2 964 101 - A1



« PROCEDE DE PREPARATION D'ADIPATE DE DI-ALPHA-METHYLBENZYLE »

5 La présente invention concerne un procédé de préparation de l'adipate de di-alpha-méthylbenzyle par estérification directe de l'acide adipique et de l'alcool alpha-méthylbenzylique. Plus précisément, cette réaction procure des rendements élevés et est réalisée dans des conditions douces, en présence d'un catalyseur choisi parmi les orthotitanates de tétra-hydrocarbyle.

10

CONTEXTE DE L'INVENTION

L'adipate de di-alpha-méthylbenzyle ou adipate de stirallyle est connu dans l'art comme plastifiant pour polymères (par exemple pour l'acétate de polyvinyle et le chlorure de polyvinyle, ou le polyéthylène chloré ou chlorosulfoné), mais il
15 contribue également à améliorer d'autres fonctions, telles que la processabilité (par exemple pour les copolymères de styrène-acrylonitrile, les résines acrylonitrile butadiène-styrène, les résines méthacrylate de méthyle-butadiène-styrène), la fluidité (par exemple pour le moulage du polystyrène), les propriétés à basse température et de résistance à l'ozone (par exemple pour le vulcanisat
20 du polyéthylène chloré ou chlorosulfoné).

L'art antérieur divulgue différentes manières de préparer l'adipate de dialpha-méthylbenzyle:

25 - US 2.755.262 - propose deux méthodes pour la préparation de l'ester di-alpha-méthylbenzyle: (i) par réaction de l'alcool alpha-méthylbenzylique avec le chlorure de l'acide dibasique, en présence d'une base tertiaire telle que la diméthylaniline, la pyridine, la quinoléine, en vue de la réaction avec le sous-

produit chlorure d'hydrogène (ii) par l'échange d'ester entre l'alcool alpha-méthylbenzylique et le diméthyle ou de diéthyle de l'acide dibasique, en présence d'un alcoxyde métallique comme catalyseur.

- 5 - Zeinalov B. K. et al. (Synthesis of α -phenylethyl esters of dibasic aliphatic acids, and a study of their plasticizing properties. In Sin. Prevrashch. Monomernykh Soedin, 1967, pages 157-161, Bakou, URSS). Synthetized di-alpha methylbenzyl adipate by reaction of chloride alpha-methyl benzyl with adipic acid in the presence of triethylamine).

10

- JP 46038692 montre la préparation de l'adipate de di-alpha-méthylbenzyle par transestérification de l'alcool alpha-méthylbenzylique (alcool styrallylique - CAS 98-85-1) avec un adipate. La synthèse a utilisé l'adipate de diéthyle et un ratio molaire alcool alpha-méthylbenzylique: adipate de diéthyle = 2,05. Cette

15 synthèse a été réalisée en présence de 0,6 parts d'éthoxide de sodium pour 37 parts d'éthanol, et utilise le toluène comme solvant (les réactifs ont été solubilisés dans 270 parts de toluène).

20

- JP 46038693 révèle que l'adipate de di-alpha-méthylbenzyle peut être préparé par réaction du chlorure de l'acide carboxylique avec l'alcool alpha-méthylbenzylique ou le chlorure d'alpha-méthyl benzyle avec l'acide carboxylique.

25

La recherche d'un procédé amélioré pour préparer l'adipate de di-alpha-méthylbenzyle est actuellement en cours, et vise à une production commercialement viable, avec des rendements améliorés dans des conditions douces – ce qui représente une réduction de la consommation d'énergie - afin de ne pas favoriser la formation de sous-produits indésirables qui requièrent

des opérations de purification supplémentaires – ce qui représente une réduction du coût.

DESCRIPTION DE L'INVENTION

5 La présente invention a pour principal objet un procédé de préparation d'adipate de di-alpha-méthylbenzyle par l'estérification de l'acide adipique et de l'alcool alpha-méthylbenzylique, en présence d'un catalyseur orthotitanate de tétra-hydrocarbyle . L'invention concerne notamment un procédé discontinu ou continu pour préparer l'adipate de di-alpha-méthylbenzyle par l'estérification
10 catalytique directe, en présence d'orthotitanates de tétra-hydrocarbyle, de l'acide adipique et de l'alcool alphas-méthylbenzylilique.

Malgré les connaissances de base selon lesquelles les esters d'acides carboxyliques peuvent être préparés par réaction d'acides carboxyliques avec
15 des alcools, l'encombrement stérique de l'alcool et de l'acide carboxylique a toujours été considéré comme un obstacle à ce type d'estérification. La Demandesse a été en mesure de surmonter les préjugés découlant de l'art antérieur et d'obtenir des rendements de conversion élevés grâce à une combinaison particulière des conditions d'estérification avec un choix judicieux
20 des catalyseurs sélectifs tels que les orthotitanates de tétra hydrocarbyle, qui favorisent la réaction, et qui aident en même temps à éviter la formation de produits secondaires, par exemple, du styrène et de l'éther correspondant, au cours de l'estérification.

25 Un mode de réalisation particulier du procédé de l'invention comprend les étapes suivantes:

a. Dans un appareil doté d'une cuve de réaction avec une colonne à condensateur, et de moyens d'agitation, ont été chargés dans un ratio molaire

entre l'alcool alpha-méthylbenzylique et l'acide adipique de 2,0:1 à 10:1, l'alcool alpha-méthylbenzylique correspondant un excès molaire de 10 à 20 % par rapport à l'acide adipique, et un catalyseur orthotitanate de tétra hydrocarbyle;

b. Le mélange a été chauffé jusqu'à environ 180°C.

5 c. L'azéotrope eau/alcool formé a été prélevé continuellement en particulier jusqu'à une acidité inférieure à 20 mg KOH/ g, plus particulièrement entre 10 et 5 mg KOH/g;

d. L'excès d'alcool alpha-méthylbenzylique a été prélevé;

e. L'acide adipique qui n'a pas réagi a été neutralisé et lavé.

10

Le procédé de l'invention peut éventuellement comporter ensuite les étapes indépendantes suivantes qui sont indépendantes entre elles:

- l'alcool résiduel alpha-méthylbenzylique a été prélevé, notamment par stripping à la vapeur;

15 - le produit restant a été séché

- le produit restant a été filtré

Le procédé de l'invention est convenablement réalisé de manière continue ou discontinue, en particulier de manière discontinue.

20

Optionnellement, l'oxygène dissous est prélevé de l'alcool alpha-méthylbenzylique, avant son mélange avec l'acide et le catalyseur, et le chauffage du mélange dans le récipient réactionnel, et / ou l'adipate obtenu est soumis à un nettoyage en vue de la suppression de la couleur du produit
25 réactionnel. Dans un mode particulier de réalisation, la totalité ou une partie de la réaction d'estérification est mise en oeuvre sous atmosphère inerte. Par exemple, un flux faible d'azote est employé pendant le chauffage des réactifs jusqu'à 120°C, jusqu'à ce que l'acide soit dissous dans l'alcool.

Dans un mode particulier de réalisation, le catalyseur est pré-dissous dans une quantité suffisante d'alcool, avant d'être ajouté au mélange d'alcool et d'acide. De manière particulière aussi, le mélange d'alcool alpha-méthylbenzylique et d'acide adipique est chauffé à la température réactionnelle, de préférence à environ 180°C, avant l'addition du catalyseur.

Les orthotitanates de tétra hydrocarbyle convenables répondent à la formule $Ti(OR)_4$, dans laquelle R est un radical hydrocarboné aliphatique cyclique, linéaire ou ramifié comportant de 1 à 24 atomes de carbone, en particulier de 1 à 6 atomes de carbone. Comme orthotitanates convenables on peut citer, sans que cette liste soit limitative: les titanates de tétraméthyle, tétraéthyle, tétra-n-butyle, tétraisobutyle, tétra-sec-butyle, tétra-tert-butyl, tétraisopropyle, tétraoctadecyle, tétraphényle, tétra-n-pentyl-tétra-n-pentényle-et tétra-n-hexyle. Une quantité adéquate de ce catalyseur est comprise entre $10^{-6}\%$ et 1%, en particulier entre 0,001% et 0,003% du poids du mélange d'acide adipique et d'alcool alpha-méthylbenzylique.

En particulier, bien que cela ne soit pas obligatoire, le procédé d'estérification de l'invention n'utilise pas d'entraîneurs pour extraire l'eau formée à partir de la cuve de réaction afin de déplacer l'équilibre thermodynamique vers l'adipate. Au lieu de cela, la température utilisée dans la réaction favorise la formation d'un azéotrope binaire entre l'alcool alpha-méthylbenzylique (11%) et l'eau (89%), avec un point d'ébullition à 93,5°C, permettant que l'azéotrope soit extrait de la cuve de réaction pour éliminer l'eau formée. Les densités des phases formées après refroidissement sont très proches, donc difficiles à séparer, alors de préférence un excès molaire d'alcool d'environ 10% à environ 20% est utilisé

par rapport aux exigences stoechiométriques, et l'alcool prélevé n'est pas recyclé dans le réacteur.

Un ratio molaire alcool alpha-méthylbenzylique/acide adipique qui convient à la
5 réaction est de 2,0:1 à 10:1, notamment de 2,0: 1 à 10:2, en particulier de 2,4:1 à 2,8:1. La teneur d'alcool alpha-méthylbenzylique peut représenter un d'excès de 10 à 20 % molaire par rapport à la quantité stoechiométrique.

Également dans un mode particulier de réalisation, lorsque la réaction atteint
10 une conversion à 70%, la quantité d'eau produite par la réaction diminue, donc la quantité d'azéotrope est également réduite. Ainsi, la pression est réduite, afin de maintenir la température du mélange réactionnel au-dessus du point d'ébullition. De préférence, la réduction de la pression est lente, jusqu'à 20 mm Hg.

15

L'élimination de l'excès d'alcool est réalisée en particulier à environ 180°C sous 20 mmHg, et l'alcool prélevé n'est plus recyclé dans le réacteur.

Les étapes utilisées pour la préparation de l'adipate de di-alpha-méthylbenzyle,
20 après l'étape d'estérification, sont décrites en détail ci-dessous :

a. L'acide adipique qui n'a pas réagi est éliminé par neutralisation et lavage. Par exemple, une solution aqueuse de carbonate de sodium est ajoutée à la solution résultante à 50-55°C pour effectuer la neutralisation d'un acide qui n'a
25 pas réagi et l'hydrolyse du catalyseur. L'utilisation d'une solution alcaline forte, par exemple d'hydroxyde de sodium ou de potassium, est moins préférée, car elle est plus susceptible de provoquer l'hydrolyse de l'adipate de di- α -méthylbenzyle, rendant plus difficile de neutraliser l'acidité à un niveau

acceptable dans le cas des plastifiants. Après neutralisation de l'acidité résiduelle, la phase aqueuse est prélevée du mélange réactionnel et le produit de réaction est traité, par exemple par lavage avec une solution de chlorure de sodium à 10% en poids afin d'éliminer les monoesters résiduels.

- 5 b. L'alcool alpha-méthylbenzylique résiduel est éliminé par stripping à la vapeur ou de toute autre manière adéquate.

Certains alcools résiduels n'ayant pas réagi, environ 1-2% en poids, même après le prélèvement de l'excès d'alcool, restent le plus souvent dans la phase
10 organique lors de la neutralisation et des étapes de lavage Si cela est souhaitable, un stripping à la vapeur à environ 6,5 kgf/cm² peut être utilisé pour éliminer l'alcool et une partie de l'éther indésirable qui s'est formé.

- c. Le jaunissement de l'ester peut être évité ou supprimé par une étape de
15 nettoyage.

Une couleur jaune, parfois présente sur l'adipate formé est probablement liée à la formation d'impuretés dont la coloration est promue ou accélérée par l'incorporation d'oxygène au cours de la réaction d'estérification. Cela peut être
20 considérablement réduit en éliminant préalablement l'oxygène dissous dans l'alcool de départ, par exemple par barbotage de gaz inerte exempt d'oxygène (par exemple de l'azote) dans l'alcool avant d'ajouter l'acide, le catalyseur et de les chauffer. Ou alors, le léger jaunissement du produit final, qui a été acquis au cours du procédé, peut également être éliminé, par exemple en passant le
25 produit final à travers un filtre contenant du charbon actif, ou en mettant le produit final en contact avec du charbon actif, et réalisant par la suite une filtration. L'utilisation du peroxyde d'hydrogène est moins préférée, car bien qu'elle puisse diminuer le jaunissement, elle peut par contre augmenter l'acidité.

La température d'estérification adéquate est d'environ 180°C. Les températures proches de 190°C et au-dessus favorisent la décomposition thermique de l'adipate de di-alpha-méthylbenzyle et la déshydratation et la condensation de l'alcool alpha-méthylbenzylique.

Le suivi de l'étape d'estérification elle-même est effectué notamment par titration du mélange réactionnel afin de déterminer son acidité et/ou par mesure de l'eau produite à partir du mélange réactionnel.

10

Le séchage optionnel du produit final est réalisé en particulier sous faible pression, par exemple 70 mmHg, à une température d'environ 70°C, jusqu'à ce qu'une humidité cible désirée soit atteinte, par exemple de 0,2%, mesurée par exemple avec un appareil Karl Fischer.

15

EXEMPLE

Dans un réacteur approprié doté de moyens d'agitation et d'un condenseur de tête, on a mis en oeuvre le mode de réalisation suivant de la présente invention :

- 445 kg d'acide adipique et 749 kg d'alcool styrallylique ont été chargés dans le réacteur, à la température ambiante.

- la température du mélange a été portée à 20° C, en présence d'un flux faible d'azote, sous agitation, jusqu'à ce que l'acide soit dissous dans l'alcool.

- la température a été alors portée à 180°C, sous pression ambiante, et 0,0267 kg de titanate de tétra-butyle (TyzorTM TNTB, commercialisé par la société Dupont de Nemours), dissous dans l'alcool, ont été ajoutés.

25

- sous pression ambiante, l'azéotrope eau / alcool a été continuellement prélevé à partir de la tête du condenseur pendant que la réaction a été poursuivie

jusqu'à une conversion de 70%, puis la pression a été réduite lentement et maintenue à environ 20 mmHg, jusqu'à ce que le mélange réactionnel atteigne un taux d'acidité de moins de 20 mg KOH / g, plus particulièrement entre 10 et 5 mg KOH/g.

5 - la température a été réduite à environ 55°C, et 19,6 kg de carbonate de sodium en solution aqueuse ont été ajoutés, et mélangés sous agitation pendant 30 minutes, afin de neutraliser le produit final. Ensuite, le produit réactionnel a été lavé avec 13,1 kg de NaCl (solution à 10% en poids). Le mélange a été laissé au repos, puis les phases séparées et la phase inférieure
10 a été prélevée.

- le produit restant a été alors soumis à un stripping à la vapeur, à 6,5 kgf/cm² à 140°C sous une pression de 30 mmHg, pendant 3 heures.

- Finalement, le produit final a été séché à une pression de 40 mmHg, à 70°C, jusqu'à ce que l'humidité soit d'environ de 0,2% en poids.

15

Le rendement de ce procédé a été de 92% sur une durée de 40h, et le taux de conversion a été de 96% sur 24 h.

Il est entendu que les revendications ci-jointes englobent des modes distincts
20 de l'invention, même ceux qui ne sont expressément décrits dans ce texte et qui portent sur des fonctions équivalentes pour atteindre des résultats équivalents, lesquels modes de réalisation l'homme du métier doté d'une compétence moyenne dans le domaine concerné sera capable de mettre en oeuvre à l'aide de l'information et de l'exemple présenté ici.

REVENDEICATIONS

1. PROCÉDÉ de préparation d'adipate de di-alpha-méthylbenzyle par l'estérification de l'acide adipique et de l'alcool alpha-méthylbenzylique, en
5 présence d'un catalyseur orthotitanate de tétra-hydrocarbyle .

2. PROCÉDÉ selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit orthotitanate de tétra-hydrocarbyle est choisi parmi un ou plusieurs titanates de tétraméthyle, tétraéthyle, tétra-n-butyle, tétraisobutyle, tétra-sec-butyle, tétra-
10 tert-butyle, tétraisopropyle, tétraoctadecyle, tétraphényle, tétra-n-pentyl-tétra-n-pentényle et tétra-n-hexyle.

3. PROCÉDÉ selon la revendication 1 caractérisé en ce que la teneur dudit orthotitanate de tétra-hydrocarbyle varie de $10^{-6}\%$ à 1%, en particulier de
15 0,001% à 0,003% en poids du poids du mélange réactif d'acide adipique et d'alcool alpha-méthylbenzylique.

4. PROCÉDÉ selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport molaire alcool alpha-méthylbenzylique: l'acide adipique varie de 2,0:1 à 10:1,
20 notamment de 2,4:1 à 2,8:1.

5. PROCÉDÉ selon la revendication 1, caractérisé en ce que la teneur d'alcool alpha-méthylbenzylique représente un d'excès de 10 à 20% molaire par rapport à la quantité stoechiométrique.

25

6. PROCÉDÉ selon la revendication 1, caractérisé en ce que, dans un appareil comprenant une cuve de réaction dotée d'une colonne à condensateur, et de moyens d'agitation, il comprend les étapes suivantes:

- a. charger l'alcool alpha-méthylbenzylique et l'acide adipique dans un rapport molaire de 2,0: 1 à 10:1, l'alcool alpha-méthylbenzylique correspondant à un excès molaire de 10 à 20%, et un catalyseur orthotitane d' hydrocarbyle;
 - b. Chauffer le mélange jusqu'à environ 180°C;
 - 5 c. Prélever continuellement l'azéotrope eau/alcool formé, en particulier jusqu'à une acidité inférieure à 20 mg/g KOH, plus particulièrement entre 10 et 5 mg KOH/g;
 - d. Prélever l'excès d'alcool alpha-méthylbenzylique;
 - e. Neutraliser et laver l'acide adipique qui n'a pas réagi;
- 10
7. PROCÉDÉ selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'il qu'il comprend les étapes suivantes qui sont indépendantes entre elles :
 - Eliminer l'alcool résiduel alpha-methylbenzylique, notamment par stripping à la vapeur;
 - 15 - Sécher le produit restant
 - Filtrer le produit restant
 8. PROCÉDÉ selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'oxygène dissous est prélevé de l'alcool alpha-méthylbenzylique avant la réaction, en
20 particulier par barbotage d'un gaz inerte exempt d'oxygène.
 9. PROCÉDÉ selon la revendication 6, caractérisé en ce que, dans l'étape c, lorsque la conversion a atteint 70%, la pression est réduite, en particulier à 20 mmHg.
- 25
10. PROCÉDÉ selon la revendication 6, caractérisé en ce que la totalité ou partie de la réaction d'estérification est réalisée sous atmosphère inerte, telle que de l'azote.

11. PROCÉDÉ selon la revendication 6, caractérisé en ce que le catalyseur est pré-dissous dans une quantité suffisante d'alcool alpha-méthylbenzylique avant d'être ajouté au mélange d'alcool et d'acide.

5

12. PROCÉDÉ selon la revendication 6, caractérisé en ce que le mélange d'acide et d'alcool est chauffé, notamment jusqu'à 120°C, jusqu'à ce que l'acide soit entièrement dissous dans l'alcool alpha-méthylbenzylique, avant que le catalyseur soit ajouté au mélange.

10

13. PROCÉDÉ selon la revendication 6, caractérisé en ce que le mélange d'alcool alpha-méthylbenzylique et d'acide adipique est chauffé à la température de réaction, avant que le catalyseur est ajouté.

15 14. PROCÉDÉ selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'élimination de l'excès d'alcool alpha-méthylbenzylique à l'étape *d* est effectué sous basse pression, telle que 20 mmHg.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 739841
FR 1056802

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A,D	US 2 755 262 A (HENRY DILKE MAX ET AL) 17 juillet 1956 (1956-07-17) * exemple 5 * * colonne 3, ligne 15 - ligne 22 * -----	1-14	C07C67/08 C07C69/44 B01J31/38
A	US 4 007 218 A (GHANAYEM IBRAHIM ET AL) 8 février 1977 (1977-02-08) * le document en entier * -----	1-14	
A	SEEBACH D., HUNGERBÜHLER E., NAEF R., SCHNURRENBERGER P., WEIDMANN B., ZÜGER M.: "titanate mediated transesterification with functionalized substrates" SYNTHESIS, 1 janvier 1982 (1982-01-01), pages 138-141, XP002608305 * le document en entier * -----	1-14	
A	US 6 437 170 B1 (THIL LUCIEN [DE] ET AL) 20 août 2002 (2002-08-20) * colonne 7, ligne 13 - ligne 24 * -----	1-14	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C07C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
5 novembre 2010		Patteux, Claudine	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1056802 FA 739841**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **05-11-2010**

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 2755262	A	17-07-1956	FR 1065679 A	28-05-1954
			GB 717841 A	03-11-1954

US 4007218	A	08-02-1977	AUCUN	

US 6437170	B1	20-08-2002	AT 261929 T	15-04-2004
			AU 778207 B2	25-11-2004
			AU 1387200 A	02-11-2000
			BR 9917230 A	08-01-2002
			CA 2367358 A1	26-10-2000
			CN 1350515 A	22-05-2002
			DK 1171413 T3	19-07-2004
			WO 0063151 A1	26-10-2000
			EP 1171413 A1	16-01-2002
			ES 2217891 T3	01-11-2004
			JP 2002542217 T	10-12-2002
			TW 274052 B	21-02-2007
