(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
3 mai 2001 (03.05.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/30452 A1

(51) Classification internationale des brevets[7]: A62D 3/00

(21) Numéro de la demande internationale:
PCT/FR00/02967

(22) Date de dépôt international:
25 octobre 2000 (25.10.2000)

(25) Langue de dépôt: français

(26) Langue de publication: français

(30) Données relatives à la priorité:
99/13571 29 octobre 1999 (29.10.1999) FR

(71) Déposant *(pour tous les États désignés sauf US)*: **ATOFINA** [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92080 Puteaux (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants *(pour US seulement)*: **SCHIRMANN, Jean-Pierre** [FR/FR]; 49, rue de la Glacière, F-69600 Oullins (FR). **PRALUS, Christian** [FR/FR]; 3, rue des Gasses, F-69450 St Cyr au Mont d'Or (FR). **LION, Claude** [FR/FR]; 89, avenue Henri Martin, F-75016 Paris (FR). **DA CONCEICAO, Louis** [FR/FR]; 10, rue Pierre Altmeyer, F-95870 Bezons (FR).

(74) Mandataire: **CHAILLOT, Geneviève**; Cabinet Chaillot, 16/20, avenue de l'Agent Sarre, Boîte Postale 74, F-92703 Colombes Cedex (FR).

(81) États désignés *(national)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) États désignés *(régional)*: brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:
— *Avec rapport de recherche internationale.*
— *Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.*

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: COMPOSITION AND METHOD FOR DESTROYING ORGANOPHOSPHOROUS AND/OR ORGANOSULPHUROUS POLLUTANTS

(54) Titre: COMPOSITION ET PROCEDE POUR LA DESTRUCTION DE POLLUANTS ORGANOPHOSPHORES ET/OU ORGANOSOUFRES

(57) Abstract: The invention concerns the use of an acid selected among the C_2-C_4 percarboxylic acids for decontaminating materials soiled by organophosphorous and/or organosulphurous compounds. The percarboxylic acid is in particular in the form of an anhydrous or substantially anhydrous organic solution of said percarboxylic acid, such as is obtained by reacting an aqueous hydrogen peroxide solution with the corresponding carboxylic acid miscible in water, in the presence of a catalyst and an organic solvent optionally the one whereby water has been continuously eliminated from the reaction medium by azeotropic distillation.

(57) Abrégé: On décrit l'utilisation d'un acide choisi parmi les acides percarboxyliques en C_2 à C_4 dans la décontamination de matériaux souillés par des composés organophosphorés et/ou organosoufrés. L'acide percarboxylique se présente notamment sous la forme d'une solution organique anhydre ou sensiblement anhydre dudit acide percarboxylique, telle qu'elle a été obtenue par réaction d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène avec l'acide carboxylique correspondant miscible à l'eau, en présence d'un catalyseur et d'un solvant organique dont éventuellement celui qui a permis l'élimination continue par distillation azéotropique de l'eau du milieu réactionnel.

WO 01/30452 A1

COMPOSITION ET PROCÉDÉ POUR LA DESTRUCTION DE POLLUANTS ORGANOPHOSPHORÉS ET/OU ORGANOSOUFRÉS

La présente invention concerne la décontamination de matériaux fragiles souillés par des agents toxiques tels que les composés organophosphorés et les composés organosoufrés sans entraîner de dégradation notable desdits matériaux. Elle porte en particulier sur un nouvel agent de décontamination ainsi que sur une composition et un procédé de destruction de ces polluants organophosphorés et/ou organosoufrés.

L'invention s'applique plus particulièrement au traitement des matériaux fragiles contaminés par des composés organophosphorés, tels que les organophosphates, les amidophosphates, les organoamidophosphates, les phosphorothionates, les phosphonothionates et les phosphonoamidothionates utilisés dans le domaine de l'agriculture comme insecticides et pesticides, ainsi que par des composés organosoufrés du type R-S-R', R et R' représentant notamment des radicaux hydrocarbonés et des radicaux hydrocarbonés halogénés.

Parmi les composés organophosphorés les plus connus, les composés comme le O,O-diéthyl-O-p-nitrophényl phosphate (Paraoxon®), le O,O-diéthyl-O-p-nitrophényl phosphonothioate (Parathion®) et le O,O-diéthyl-O-(2-isopropyl-4-méthyl-6-pyrimidyl)-phosphorothioate (Diazinon®) jouent un grand rôle en agriculture comme insecticides ou comme pesticides.

Par ailleurs, les composés organosoufrés toxiques, tels que le sulfure de dichloro-2, 2'-diéthyle ou le sulfure de 2-phényl-2-chlorodiéthyle sont également des agents chimiques très agressifs et dont la stabilité leur permet de persister sur un terrain contaminé pendant plusieurs années, sans connaître une diminution sensible de toxicité.

Il est donc important de pouvoir posséder, dans le cas d'utilisation intentionnelle ou accidentelle de tels composés, une composition décontaminante capable de pouvoir décontaminer rapidement et efficacement les matériaux contaminés par des agents toxiques.

Les compositions les plus efficaces actuellement disponibles dans la technique de décontamination sont des solutions d'hydroxyde de sodium en milieu aqueux ou dans le méthylglycol en présence d'amine, ou d'hypochlorite de calcium ; cependant, de telles solutions sont corrosives vis-à-vis des matériaux fragiles et notamment les alliages de métaux légers.

Il est bien connu que les composés nucléophiles sont des produits efficaces pour éliminer les agents toxiques de la série des organophosphorés et des organosoufrés. Ainsi, l'anion hydroxyle en milieu fortement basique est apte à neutraliser ces agents toxiques. Toutefois, l'efficacité obtenue s'accompagne d'une forte agressivité vis-à-vis des matériaux à décontaminer.

Une autre voie consiste à utiliser, en milieu peu basique, voire proche de la neutralité, des composés peroxygénés tels que l'eau oxygénée, l'hydroperoxyde de tertiobutyle, les perborates et les peracides, en raison de leurs propriétés à la fois nucléophiles et oxydantes.

Les différents composés peroxygénés sont utilisés dans des solutions contenant des agents tensio-actifs du type ammonium quaternaire, améliorant le contact entre le réactif peroxygéné et l'agent toxique lors de la décontamination.

Les peroxydes proposés à l'heure actuelle dans la décontamination de matériaux souillés par les différentes familles d'agents toxiques, notamment le Paraoxon® et les composés soufrés, se présentent sous la forme de solutions aqueuses de peracides linéaires à longue chaîne carbonée, de pH compris entre 6 et 8, ou de solutions aqueuses à base de peracides industriels comme le monoperoxyphtalate de magnésium ou l'acide phtalimidoperhexanoïque, ces peracides étant, dans les deux cas, associés à des agents tensio-actifs en particulier du type sel d'ammonium quaternaire. Cependant, les premiers peracides ne sont pas disponibles dans le commerce et présentent une stabilité et une solubilité médiocres, et les seconds peracides, bien que disponibles dans le commerce, sont sous forme solide à

température ambiante, présentent une stabilité médiocre à haute température et ne sont pas d'une manipulation aisée pour leur mise en oeuvre.

Il subsiste donc un réel besoin de pouvoir disposer de solutions décontaminantes d'une stabilité plus grande et d'une manipulation plus facile que les peracides précités, afin de permettre la destruction totale et instantanée d'agents toxiques sur des matériaux fragiles.

La Société déposante a maintenant découvert que les acides percarboxyliques en C_2 à C_4 permettaient d'obtenir le résultat visé.

La présente invention a donc d'abord pour objet l'utilisation d'un acide choisi parmi les acides percarboxyliques en C_2 à C_4 dans la décontamination de matériaux souillés par des composés organophosphorés et/ou organosoufrés.

Avantageusement, l'acide percarboxylique utilisé se présente sous la forme d'une solution organique anhydre ou sensiblement anhydre dudit acide percarboxylique, en particulier telle qu'elle a été obtenue par réaction d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène avec l'acide carboxylique correspondant miscible à l'eau, en présence d'un catalyseur et d'un solvant organique dont éventuellement celui qui a permis l'élimination continue par distillation azéotropique de l'eau du milieu réactionnel. Un tel procédé de préparation et des modes de réalisation perfectionnés de celui-ci sont décrits dans les demandes de brevets français n° 2 464 947 et 2 519 634 et dans la demande de brevet européen EP-A-454 397.

De telles solutions anhydres ou sensiblement anhydres sont des liquides solubles dans l'eau, ce qui permet une mise en oeuvre plus aisée des solutions décontaminantes.

L'acide percarboxylique préféré est l'acide perpropionique, en raison de sa très grande stabilité.

En particulier, la solution organique anhydre ou sensiblement anhydre de l'acide perpropionique qui peut être

utilisée comprend de l'acide perpropionique, comme produit, de l'acide propionique comme réactif n'ayant pas réagi, du propionate d'éthyle comme solvant, de l'eau oxygénée comme réactif n'ayant pas réagi, de l'acide sulfurique ou de l'acide borique comme catalyseur, et de l'acide dipicolinique comme stabilisant de la solution peracide fabriquée.

La présente invention a également pour objet une composition utilisable pour la décontamination de matériaux souillés par des composés organophosphorés et/ou organosoufrés, cette composition étant caractérisée par le fait qu'elle est constituée par une solution aqueuse à base d'au moins un acide percarboxylique en C_2 à C_4.

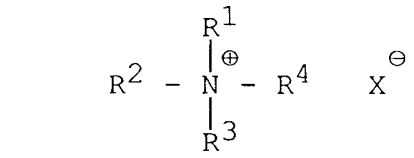
Le ou les acides percarboxyliques, en particulier, l'acide perpropionique, ont avantageusement été introduits dans ladite composition sous la forme d'une solution organique anhydre ou sensiblement anhydre dudit acide percarboxylique, comme indiqué ci-dessus.

Le ou les acides percarboxyliques sont présents dans la solution aqueuse à une concentration par exemple de $3,78 \times 10^{-4}$ à 0,15 mole/l.

Par ailleurs, de préférence, la solution aqueuse est tamponnée à un pH compris entre 7 et 10, notamment à un pH compris entre 9 et 10. De manière générale, les tampons utilisables sont des solutions commerciales de pH 7 à 10. A titre d'exemple, le pH 9 est obtenu à partir d'une solution aqueuse contenant un mélange d'acide borique (0,05 mole/l), de chlorure de potassium (0,05 mole/l) et d'hydroxyde de sodium (0,022 mole/l).

Conformément à un mode de réalisation particulièrement préféré de l'invention, la composition aqueuse décontaminante comprend également au moins un agent tensio-actif cationique.

Le ou les agents tensio-actifs cationiques sont avantageusement du type ammonium quaternaire, étant notamment représentés par la formule (I) :

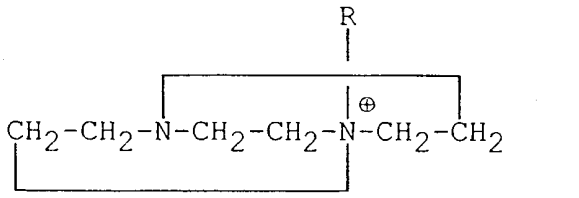


(I)

dans laquelle :

- R^1, R^2 et R^3, identiques ou différents, représentent chacun un groupe alkyle en C_1-C_4 ou un groupe hydroxyalkyle en C_1-C_4 ;
- R^4 représente un groupe benzyle ou un groupe alkyle linéaire ou ramifié en C_{11}-C_{18} ; et
- X représente un halogène ou un radical hydroxyle,

ou par la formule (II) :



(II)

dans laquelle :

- R représente un groupe alkyle linéaire en C_{16} ; et
- X^1 représente un halogène.

Des exemples d'agents tensio-actifs sont :

- le bromure de cétyl triméthyl ammonium ;
- le chlorure de cétyl triméthyl ammonium ;
- le bromure de cétyl diméthyl hydroxy-2 éthyl ammonium ;
- le bromure de cétyl méthyl bis (hydroxy-2 éthyl) ammonium ;
- le bromure de benzyl triméthyl ammonium ; et
- le bromure de cétyl diaza-1,4-bicyclo [2.2.2] octyl ammonium.

Ces agents tensio-actifs sont connus et, pour la plupart, disponibles dans le commerce. Ils peuvent être préparés par les méthodes décrites par C.A. Bunton et al., J. Am. Chem. Soc., 95, 2912(1973) et par L. Horner et al., Phosphorus and Sulfur, 11, 339(1981).

Le ou les agents tensio-actifs sont présents dans la composition aqueuse décontaminante en particulier à raison de 10^{-3} à 0,1 mole par litre de composition.

La présente invention a également pour objet un procédé de décontamination de matériaux souillés par des composés organophosphorés et/ou organosoufrés, caractérisé par le fait que l'on applique sur le matériau souillé la composition telle que définie ci-dessus, par projection, pulvérisation ou simple lavage, ou que l'on fait tremper ledit matériau souillé dans un bac contenant la composition telle que définie ci-dessus.

Le rapport molaire d'acide percarboxylique en C_2 à C_4 par rapport au polluant est généralement de 5 à 10 pour les polluants organophosphorés (hydrolyse en phosphate) ou de 3 à 5 pour les polluants organosoufrés (oxydation en sulfone).

Les matériaux fragiles contaminés sont notamment des circuits électroniques (résine, composants électroniques, soudure), des alliages légers, des polymères (poly(méthacrylate de méthyle)), etc. Ces matériaux ont été pollués par déposition du toxique à la surface : il s'agit donc d'une décontamination en phase hétérogène.

Les essais effectués montrent une grande efficacité des compositions de l'invention pour la décontamination des agents toxiques, tels que le Paraoxon® et le sulfure de 2-phényl-2'-chlorodiéthyle.

L'emploi de la composition contenant l'acide percarboxylique en C_2 à C_4, en particulier l'acide perpropionique, en combinaison avec l'agent tensio-actif du type ammonium quaternaire permet une dégradation pratiquement instantanée des composés toxiques organophosphorés et organosoufrés.

Les intérêts majeurs de l'invention sont que la composition présente une excellente stabilité dans le temps à des températures élevées, contrairement aux compositions classiques à base de peracides, et que l'acide percarboxylique en C_2 à C_4 se trouve sous la forme d'un liquide soluble dans l'eau, ce qui présente un avantage lors

de la mise en oeuvre de la composition et qui permet d'obtenir la dégradation des agents toxiques précités, en particulier la dégradation totale du sulfure de 2-phényl-2'-chlorodiéthyle en sa forme sulfone non toxique, ce qui n'est pas le cas des autres peracides organiques qui sont uniquement disponibles sous forme solide et qui présentent une faible solubilité en phase aqueuse.

Les Exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée. Dans ces Exemples, les pourcentages sont en poids sauf indication contraire.

EXEMPLE 1 : Dégradation du O,O-diéthyl-O-p-nitrophényl phosphate (Paraoxon®)

On a utilisé une solution anhydre d'acide perpropionique ayant la composition suivante :

Acide perpropionique	17,1 %
Acide propionique	22,2 %
Propionate d'éthyle	59,5 %
Eau oxygénée	1 %
Acide sulfurique	0,05 %
Acide dipicolinique	0,08 %

qui avait été préparée selon la méthode décrite dans la demande de brevet français FR-A-2 519 634 mais avec le propionate d'éthyle comme solvant.

On a préparé différentes solutions organiques tamponnées à pH 9 ou 10 à partir de la solution anhydre précitée seule ou avec divers agents tensio-actifs (tels que rapportés dans le Tableau 1 ci-après), l'acide perpropionique étant à la concentration de $3,78 \times 10^{-4}$ mole/l et les agents tensio-actifs, à la concentration de 10^{-3} mole/l.

On a fait agir ces différentes solutions à 25°C sur le Paraoxon® à la concentration de $3,78 \times 10^{-5}$ mole/litre.

Le suivi de la dégradation du Paraoxon a été effectué à 25°C selon une technique utilisant la spectrométrie UV-visible à la longueur d'onde de 402 nm, correspondant au maximum d'absorption de l'ion p-nitrophénate libéré.

Les temps de demi-réaction (en secondes) sont indiqués dans le Tableau 1 ci-après.

Tableau 1

Agent tensio-actif	Temps de demi-réaction (s)	
	pH 9	pH 10
-	417	280
Bromure de cétyl triméthyl ammonium	170	135
Bromure de cétyl diméthyl 2-hydroxyéthyl ammonium	156	145
Bromure de cétyl méthyl bis (2-hydroxy éthyl) ammonium	160	114
Bromure de cétyl diazo-1,4-bicyclo [2.2.2] octyl ammonium	270	145
Chlorure de cétyl triméthyl ammonium	114	125
Bromure de benzyl triméthyl ammonium	325	265

Ces résultats montrent que la destruction du Paraoxon® par les solutions de l'acide perpropionique est une réaction rapide et efficace. En présence de tensio-actif du type ammonium quaternaire, les vitesses de destruction du Paraoxon® sont grandes et tout à fait remarquables.

EXEMPLE 2 : Dégradation du sulfure de 2-phényl-2'-chlorodiéthyle

On a utilisé la même solution anhydre d'acide perpropionique qu'à l'Exemple 1.

On a préparé différentes solutions aqueuses tamponnées à pH 7 ou 9 à partir de la solution anhydre précitée seule ou avec l'agent tensio-actif chlorure de

cétyl triméthyl ammonium, l'acide perpropionique étant à la concentration de 15 x 10^{-2} mole/litre et l'agent tensio-actif, à la concentration de 10^{-3} mole/l.

On a fait agir ces différentes solutions à 25°C sur le sulfure de 2-phényl-2'-chlorodiéthyle à la concentration de 5 x 10^{-2} mole/l.

L'avancement de la réaction de destruction chimique du sulfure de 2-phényl-2'-chlorodiéthyle est déterminé par une analyse par chromatographie en phase gazeuse, consistant en prélèvements d'échantillons au cours du temps, analysés par chromatographie après addition d'un réducteur minéral (thiosulfate de sodium).

Les temps de demi-réaction (en secondes) sont indiqués dans le Tableau 2 ci-après.

Tableau 2

Agent tensio-actif	Temps de demi-réaction (s)	
	pH 7	pH 9
-	25	45
Chlorure de cétyl triméthyl ammonium	< 15	< 15
Bromure de benzyl triméthyl ammonium	24	31

Le Tableau 2 indique que la destruction du sulfure de 2-phényl-2'-chlorodiéthyle par l'acide perpropionique s'effectue rapidement, confirmant ainsi les propriétés exceptionnelles de l'acide perpropionique dans la décontamination des agents toxiques.

Les différents exemples ci-dessus mettent ainsi en évidence l'efficacité des solutions décontaminantes de la présente invention dans la destruction des différentes classes de composés toxiques organophosphorés et organosoufrés.

REVENDICATIONS

1 - Utilisation d'un acide choisi parmi les acides percarboxyliques en C_2 à C_4 dans la décontamination de matériaux souillés par des composés organophosphorés et/ou organosoufrés.

2 - Utilisation selon la revendication 1, caractérisée par le fait que l'acide percarboxylique se présente sous la forme d'une solution organique anhydre ou sensiblement anhydre dudit acide percarboxylique, telle qu'elle a été obtenue par réaction d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène avec l'acide carboxylique correspondant miscible à l'eau, en présence d'un catalyseur et d'un solvant organique dont éventuellement celui qui a permis l'élimination continue par distillation azéotropique de l'eau du milieu réactionnel.

3 - Utilisation selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée par le fait que l'acide percarboxylique est l'acide perpropionique.

4 - Utilisation selon les revendications 2 et 3 prises simultanément, caractérisée par le fait que la solution organique anhydre ou sensiblement anhydre de l'acide perpropionique comprend de l'acide perpropionique, comme produit, de l'acide propionique comme réactif n'ayant pas réagi, du propionate d'éthyle comme solvant, de l'eau oxygénée comme réactif n'ayant pas réagi, de l'acide sulfurique ou de l'acide borique comme catalyseur, et de l'acide dipicolinique comme stabilisant de la solution peracide fabriquée.

5 - Composition utilisable pour la décontamination de matériaux souillés par des composés organophosphorés et/ou organosoufrés, caractérisée par le fait qu'elle est constituée par une solution aqueuse à base d'au moins un acide percarboxylique en C_2 à C_4.

6 - Composition selon la revendication 5, caractérisée par le fait que le ou les acides percarboxyliques ont été introduits dans la composition sous la forme d'une solution organique anhydre ou sensiblement

anhydre dudit acide percarboxylique, telle qu'elle a été obtenue par réaction d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène avec l'acide carboxylique correspondant miscible à l'eau, en présence d'un catalyseur et d'un solvant organique dont éventuellement celui qui a permis l'élimination continue par distillation azéotropique de l'eau du milieu réactionnel.

7 - Composition selon l'une des revendications 5 et 6, caractérisée par le fait que l'acide percarboxylique est l'acide perpropionique.

8 - Composition selon les revendications 6 et 7 prises simultanément, caractérisée par le fait que l'acide percarboxylique a été introduit dans la composition sous la forme d'une solution organique anhydre ou sensiblement anhydre, comprenant de l'acide perpropionique, comme produit, de l'acide propionique comme réactif n'ayant pas réagi, du propionate d'éthyle comme solvant, de l'eau oxygénée comme réactif n'ayant pas réagi, de l'acide sulfurique ou de l'acide borique comme catalyseur, et de l'acide dipicolinique comme stabilisant de la solution peracide fabriquée.

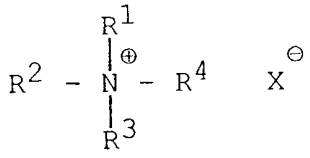
9 - Composition selon l'une des revendications 5 à 8, caractérisée par le fait que le ou les acides percarboxyliques sont présents dans la solution aqueuse à une concentration de $3,78 \times 10^{-4}$ à 0,15 mole/l.

10 - Composition selon l'une des revendications 5 à 9, caractérisée par le fait que la solution aqueuse est tamponnée à un pH compris entre 7 et 10.

11 - Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait que la solution aqueuse est tamponnée à un pH compris entre 9 et 10.

12 - Composition selon l'une des revendications 5 à 11, caractérisée par le fait qu'elle comprend également au moins un agent tensio-actif cationique.

13 - Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que le ou les agents tensio-actifs cationiques sont du type ammonium quaternaire, étant notamment représentés par la formule (I) :

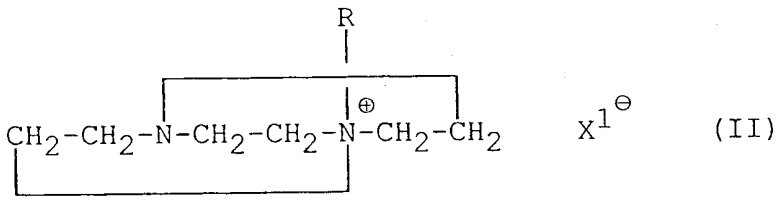


(I)

dans laquelle :

- R^1, R^2 et R^3, identiques ou différents, représentent chacun un groupe alkyle en C_1-C_4 ou un groupe hydroxyalkyle en C_1-C_4 ;
- R^4 représente un groupe benzyle ou un groupe alkyle linéaire ou ramifié en C_{11}-C_{18} ; et
- X représente un halogène ou un radical hydroxyle,

ou par la formule (II):



(II)

dans laquelle :

- R représente un groupe alkyle linéaire en C_{16} ; et
- X^1 représente un halogène.

14 - Composition selon la revendication 13, caractérisée par le fait que le ou les agents tensio-actifs sont choisis parmi :

- le bromure de cétyl triméthyl ammonium ;
- le chlorure de cétyl triméthyl ammonium ;
- le bromure de cétyl diméthyl hydroxy-2 éthyl ammonium ;
- le bromure de cétyl méthyl bis (hydroxy-2 éthyl) ammonium ;
- le bromure de benzyl triméthyl ammonium ; et
- le bromure de cétyl diaza-1,4-bicyclo [2.2.2] octyl ammonium.

15 - Composition selon l'une des revendications 12 à 14, caractérisée par le fait que le ou les agents tensio-actifs sont présents à raison de 10^{-3} à 0,1 mole par litre de composition.

16 - Procédé de décontamination de matériaux souillés par des composés organophosphorés et/ou organosoufrés, caractérisé par le fait que l'on applique sur le matériau souillé la composition telle que définie à l'une des revendications 5 à 15, par projection, pulvérisation ou simple lavage, ou que l'on fait tremper ledit matériau souillé dans un bac contenant la composition telle que définie à l'une des revendications 5 à 15.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int ional Application No
PCT/FR 00/02967

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A62D3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 A62D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 761 080 A (QUADRIMEX) 25 September 1998 (1998-09-25) page 4, line 18-26 page 6, line 4-9	1-16
Y	claims	1-16

Y	FR 2 651 133 A (FRANCE ETAT ARMEMENT) 1 March 1991 (1991-03-01) claims	1-16

Y	FR 2 676 368 A (FRANCE ETAT ARMEMENT) 20 November 1992 (1992-11-20) claims	1-16

X	WO 94 00548 A (LAPORTE E S D LTD ;WRIGHT CHRISTOPHER THOMAS (GB); BROUGHAM PAUL () 6 January 1994 (1994-01-06) claims	5,12,13, 16

	-/--	

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
12 March 2001	20/03/2001

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Dalkafouki, A

2

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte .onal Application No
PCT/FR 00/02967

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 459 240 A (PRALUS MICHELE ET AL) 10 July 1984 (1984-07-10) cited in the application ---	
A	US 4 338 260 A (SCHIRMANN JEAN-PIERRE) 6 July 1982 (1982-07-06) cited in the application -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int ional Application No
PCT/FR 00/02967

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2761080 A	25-09-1998	NONE	
FR 2651133 A	01-03-1991	NONE	
FR 2676368 A	20-11-1992	NONE	
WO 9400548 A	06-01-1994	NONE	
US 4459240 A	10-07-1984	FR 2519634 A	18-07-1983
		AU 556244 B	30-10-1986
		AU 1036183 A	21-07-1983
		BR 8300114 A	04-10-1983
		CA 1186329 A	30-04-1985
		DE 3262728 D	25-04-1985
		EP 0083894 A	20-07-1983
		ES 518941 D	16-10-1983
		ES 8400399 A	16-01-1984
		JP 1050227 B	27-10-1989
		JP 1592926 C	14-12-1990
		JP 58113173 A	05-07-1983
		KR 8700547 B	18-03-1987
		MX 162207 A	08-04-1991
		ZA 8300195 A	26-10-1983
US 4338260 A	06-07-1982	FR 2464947 A	20-03-1981
		AU 6208880 A	12-03-1981
		BR 8005686 A	17-03-1981
		CA 1142956 A	15-03-1983
		DE 3060450 D	08-07-1982
		EP 0025381 A	18-03-1981
		ES 494854 D	01-11-1981
		ES 8200337 A	16-01-1982
		JP 1522055 C	12-10-1989
		JP 56045457 A	25-04-1981
		JP 63064426 B	12-12-1988
		MX 155620 A	08-04-1988
		ZA 8005514 A	26-08-1981

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 00/02967

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 A62D3/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 A62D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 761 080 A (QUADRIMEX) 25 septembre 1998 (1998-09-25) page 4, ligne 18-26 page 6, ligne 4-9	1-16
Y	revendications	1-16

Y	FR 2 651 133 A (FRANCE ETAT ARMEMENT) 1 mars 1991 (1991-03-01) revendications	1-16

Y	FR 2 676 368 A (FRANCE ETAT ARMEMENT) 20 novembre 1992 (1992-11-20) revendications	1-16

X	WO 94 00548 A (LAPORTE E S D LTD ;WRIGHT CHRISTOPHER THOMAS (GB); BROUGHAM PAUL () 6 janvier 1994 (1994-01-06) revendications	5,12,13, 16

	-/--	

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
12 mars 2001	20/03/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Dalkafouki, A

2

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (juillet 1992)

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec,le cas échéant, l'indicationdes passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 4 459 240 A (PRALUS MICHELE ET AL) 10 juillet 1984 (1984-07-10) cité dans la demande ---	
A	US 4 338 260 A (SCHIRMANN JEAN-PIERRE) 6 juillet 1982 (1982-07-06) cité dans la demande -----	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No
PCT/FR 00/02967

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2761080 A	25-09-1998	AUCUN	
FR 2651133 A	01-03-1991	AUCUN	
FR 2676368 A	20-11-1992	AUCUN	
WO 9400548 A	06-01-1994	AUCUN	
US 4459240 A	10-07-1984	FR 2519634 A	18-07-1983
		AU 556244 B	30-10-1986
		AU 1036183 A	21-07-1983
		BR 8300114 A	04-10-1983
		CA 1186329 A	30-04-1985
		DE 3262728 D	25-04-1985
		EP 0083894 A	20-07-1983
		ES 518941 D	16-10-1983
		ES 8400399 A	16-01-1984
		JP 1050227 B	27-10-1989
		JP 1592926 C	14-12-1990
		JP 58113173 A	05-07-1983
		KR 8700547 B	18-03-1987
		MX 162207 A	08-04-1991
		ZA 8300195 A	26-10-1983
US 4338260 A	06-07-1982	FR 2464947 A	20-03-1981
		AU 6208880 A	12-03-1981
		BR 8005686 A	17-03-1981
		CA 1142956 A	15-03-1983
		DE 3060450 D	08-07-1982
		EP 0025381 A	18-03-1981
		ES 494854 D	01-11-1981
		ES 8200337 A	16-01-1982
		JP 1522055 C	12-10-1989
		JP 56045457 A	25-04-1981
		JP 63064426 B	12-12-1988
		MX 155620 A	08-04-1988
		ZA 8005514 A	26-08-1981