

①2 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 11.12.91.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : 18.06.93 Bulletin 93/24.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : ATOCHEM Société Anonyme — FR.

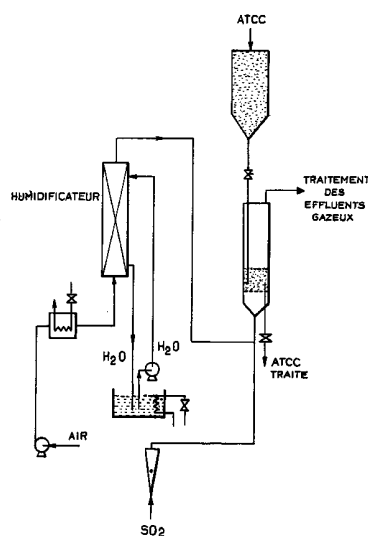
⑦2 Inventeur(s) : Teissier Rémy, Scotte Pierre et Clamens Serge.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : Cabinet Regimbeau Martin Schrimpf Warcoin Ahner.

⑤4 Procédé de stabilisation des composés chlorocyanuriques solides.

⑤7 La présente invention concerne un procédé de stabilisation d'un composé chlorocyanurique solide en diminuant le taux de chlore actif à la surface dudit solide, et l'utilisation des produits obtenus en tant que désinfectant ou comme agent de blanchiment.



La présente invention concerne la stabilisation des composés chlorocyanuriques solides, et plus particulièrement le traitement de ces chlorocyanuriques solides en vue de leur conservation, purs ou en mélange.

5 Les chlorocyanuriques sont des produits solides essentiellement employés pour le traitement de l'eau et la désinfection, notamment des piscines, ou comme agent de blanchiment, dans certaines compositions détergentes pour le lavage de la vaisselle en machine.

10 Les propriétés désinfectrices et blanchissantes des chlorocyanuriques proviennent du degré d'oxydation +1 du chlore qu'ils contiennent, degré d'oxydation que l'on trouve par exemple dans l'eau de javel.

Toutefois, ces composés présentent certains désavantages au stockage dûs à des problèmes de stabilité, comme le dégagement d'une odeur chlorée désagréable, ou une désactivation au contact d'autres
15 éléments d'un mélange solide, cette désactivation par perte du chlore oxydant (ou chlore actif) pouvant parfois entraîner une décomposition brutale dangereuse.

Il s'avère donc nécessaire de stabiliser ces composés chlorocyanuriques.

20 Cette stabilisation est actuellement obtenue en employant des mélanges stabilisants notamment avec des mélanges Charbon-Alumino-silicates (US-A-4 715 983), dès dicyanamides (US-A-4 334 610), avec de l'acide borique (JP-A-57 011 974) ou des oxydes métalliques (US-A-4 434 610).

25 Ces mélanges stabilisants présentent toutefois l'inconvénient de diluer la matière active. Une autre solution réside en l'enrobage des chlorocyanuriques avec une matière inerte telle qu'une cire, comme le décrivent les brevets français n° 2 548 683 et 2 548 684.

30 Toutefois, cette dernière solution présente le désavantage de limiter l'emploi de tels chlorocyanuriques aux compositions détergentes.

En effet, lorsque ces chlorocyanuriques enrobés sont utilisés seuls dans l'eau, l'enrobage hydrophobe rend difficile voire impossible leur dissolution, empêchant la libération du chlore actif.

Il a été trouvé de manière inattendue que le traitement chimique des chlorocyanuriques solides, et plus particulièrement le traitement des surfaces de ces solides permettait d'obtenir des composés stabilisés présentant une perte minime en chlore actif tout en évitant les
5 inconvénients de l'enrobage.

La présente invention concerne donc un procédé de stabilisation d'un dérivé chlorocyanurique solide, caractérisé en ce que l'on diminue le taux de chlore actif en surface dudit solide.

Cette diminution du chlore actif en surface est obtenue en
10 traitant le solide avec un agent réducteur, qui peut se présenter sous la forme d'un liquide, d'un gaz ou d'un mélange gazeux.

Parmi les gaz réducteurs, on emploie de manière préférentielle le dioxyde de soufre (SO_2), seul ou en mélange avec de l'air ou de
l'azote.

15 Pour obtenir la stabilisation des chlorocyanuriques selon le procédé de la présente invention, on peut faire varier différents paramètres, principalement la composition de l'agent réducteur, le temps et la température de réaction.

L'agent réducteur comprend de 1 à 100% de SO_2 à un taux
20 d'humidité relative supérieur à 30%, préférentiellement compris entre 60 et 100%.

Le temps de réaction est compris entre environ 30 secondes et 10 minutes, de manière préférentielle compris entre environ 2 et 6 minutes.

La réaction de réduction du chlore actif en surface des
25 chlorocyanuriques est effectuée à une température voisine de la température ambiante, c'est-à-dire une température comprise entre 15 et 25 °C.

Le procédé de la présente invention peut être mis en oeuvre en employant différentes techniques usuelles connues de l'homme du métier, comme par exemple le traitement en lit fixe, le traitement
30 discontinu en lit fluidisé ou le traitement continu en lit fluidisé.

Lorsque l'agent réducteur est un liquide, on emploie l'eau et préférentiellement l'eau désionisée, généralement par passage sur résine ou échangeuse d'ions.

Le procédé comprend alors les étapes successives de mouillage du chlorocyanurique avec l'eau et de séchage en étuve.

Cette dernière étape est généralement effectuée à une température comprise entre 50 et 90°C.

5 Le temps de séchage optimum est compris entre 1 heure et 20 heures. Il varie en fonction des dimensions des particules, des agrégats, des pastilles des chlorocyanuriques à traiter.

10 Les dérivés chlorocyanuriques solides traités par le procédé de la présente invention sont principalement choisis parmi l'acide trichlorocyanurique (ATCC) et le dichlorocyanurate de sodium (DCCNa) et leurs mélanges.

Ils se présentent généralement sous la forme de poudre, de granulés ou de gallets.

15 Après traitement, le taux total de chlore actif a diminué de moins de 0,3% en poids par rapport au poids total du solide.

La surface dudit produit obtenu, présente alors un mélange comprenant au moins de l'acide trichlorocyanurique (ATCC), dichlorocyanurique (ADCC), monochlorocyanurique (AMCC) et cyanurique en proportion variables.

20 L'homme de l'art pourra aisément, par simple expérimentation, adapter les différents paramètres du procédé de la présente invention en fonction des caractéristiques particulières du solide traité, comme sa taille, sa densité ou sa porosité. Par exemple, le procédé de stabilisation employant un agent réducteur liquide est particulièrement adapté pour le traitement des chlorocyanuriques en granulés.

Enfin, la présente invention concerne également les dérivés chlorocyanuriques stabilisés obtenus par le procédé décrit ci-dessus, et leur emploi comme agent stérilisant, pour le traitement de l'eau ou comme agent de blanchiment dans les compositions détergentes.

30 Les exemples qui suivent illustrent différents modes de mise en oeuvre du procédé de la présente invention sans toutefois chercher à en limiter la portée.

Les produits obtenus sont caractérisés par leur taux de chlore actif mesuré par la méthode classique iodométrique (le chlore actif

transforme quantitativement l'iodure en iode, en milieu acétique/eau. On dose l'iode formé par du thiosulfate, en potentiométrie) et la mesure de dégazage effectuée en milieu saturé en eau sur une période d'au moins deux semaines.

- 5 Les chiffres de dégazage sont donnés en millimoles de Cl^+ émis par le produit et correspondant à la somme de la moyenne du dégazage quotidien avec la moyenne du dégazage sur 3 jours.

10 EXEMPLE 1 : Traitement en lit fixe

De l'ATCC (environ 10g) granulé est traité dans un tube en U par un agent réducteur.

- 15 L'ATCC de départ a un pourcentage de chlore actif de 45,3% en poids par rapport au poids total du composé chlorocyanurique et un dégazage égal à 5.

L'agent réducteur est un mélange gazeux comprenant du SO_2 et de l'air humide à 100% d'humidité relative.

La réaction est effectuée à température ambiante.

- 20 Le tableau I suivant donne les taux de chlore actif et le chiffre de dégazage des différents produits obtenus en faisant varier la quantité de SO_2 dans le mélange gazeux et le temps de réaction.

TABLEAU I

25

Essais	durée	% SO_2	% Cl^+ ds ATCC	dégazage
30 Contrôle	0	0	45,3	5
1	30s	30	45,3	2
2	1mn	30	45	1,2
3	3mn	30	44,8	1,2
4	15s	15	45,2	5
35 5	30s	15	45,1	2

Suite tableau I

6	1mn	15	45,1	1,5
7	30s	5	45,2	4
8	1mn	6	45,1	2
9	1mn 30s	5	45,1	2
10	3mn	5	45,0	1,2

A titre de comparaison, les chiffres de dégazage des ATCC vendus dans le commerce sont compris entre 1,8 et 7.

EXEMPLE 2 : Traitement discontinu en lit fluidisé

Environ 100g d'ATCC granulés sont traités dans une colonne de 10 cm de diamètre par un courant d'agent réducteur.

On fait varier le temps réactionnel, la quantité de SO_2 dans le mélange gazeux, le taux d'humidité (exprimé en $\text{H}_2\text{O}\%$) et la température de réaction.

Les résultats en taux de chlore actif et chiffre de dégazage sont donnés ci-après dans le tableau II.

TABLEAU II

Essai	durée	% SO_2	% H_2	T°C	% Cl° ds ATCC traité	dégazage
1	30s	100	nc	20	45,1	2
2	30s	50	100	20	45,1	1,2
3	10mn	50	100	20	45,5	4
4	5mn	5	100	20	45,0	1,4

Suite tableau II

5	5	5mn	5	100	12	45,2	1,3
	6	5mn	2,5	100	12	45,3	4
	7	5mn	2,5	100	20	45,1	1,6
	8	5mn	1,5	100	20	45,1	1,5

10 Les spectres Infra-Rouge de réflexion diffuse et d'absorption ont été effectués pour l'exemple 8 avant et après traitement.

Les spectres d'absorption sont identiques alors que pour les spectres de réflexion diffuse, on observe après traitement une baisse nette de la résolution du signal.

15 Cette différence est principalement due au fait qu'après le traitement, la surface du grain est un mélange de produits comprenant notamment de l'ATCC, de l'ADCC, de l'acide sulfurique et de l'acide cyanurique.

20 EXEMPLE 3 : Traitement continu en lit fluidisé.

Le traitement en continu de l'ATCC est effectué sur une colonne de 20 cm de diamètre.

25 La figure 1 représente de façon schématique une installation possible afin de mettre en oeuvre ce procédé en lit fluidisé.

Les conditions de traitement sont les suivantes :

- % SO_2 = 3%
- % H_2O = 70%
- 30 - t° = 18°C
- débit ATCC = 40 kg/h
- débit de SO_2 = 15 m³/h à 30 m³/h de SO_2 pur pour 100 kg/h d'ATCC.
- débit total des gaz = 380 à 750 m³/h. On peut recycler le SO_2 qui n'a pas
- 35 réagi.

Ces conditions équivalent à un temps moyen de contact ATCC/agent réducteur voisin de 8 minutes.

80 kg de produit ont été traités par ce procédé.

Six échantillons prélevés à intervalles réguliers ont été analysés. Les
5 résultats identiques sont donnés par le tableau III ci-dessous.

TABLEAU III

10

PARAMETRES	ATCC INITIAL	ATCC TRAITE
% Cl ^o	45,4	45,1
SO ₄ *	0	5000 ppm

15

* SO₄ donné en ppm, poids par rapport au poids total du produit.

20 EXEMPLE 4 : Stabilité des granulés

La stabilité des granulés obtenus précédemment, a été testée dans une composition détergente pour le lavage de la vaisselle en machine.

25

La composition testée est la suivante :

- Tripolyphosphate de sodium (TPP) 18,8%
- Méta silicate 52,5%
- Carbonate de sodium 9,2%
- 30 - Tensio-actif non ionique 2,0%
- Composé chlorocyanurique 1,2%
- H₂O 12,45%

35

Les pourcentages sont donnés en poids par rapport au poids total de la composition.

La stabilité de l'ATCC dans cette composition est mesurée selon le test de Lessive, test normalisé où on suit au cours du temps la diminution de matière active, dosée au KI acétique, dans une composition lessivielle normalisée, stockée à une température (38°C) et une humidité contrôlées. Le test a été effectuée sur différents échantillons comprenant comme dérivé chlorocyanurique de l'ATCC et du DCCNa anhydre avant et après traitement par l'agent réducteur.

Chaque échantillon de lessive est enfermé dans un sac plastique fermé par un lien et mis dans une boîte en carton fermée par un ruban adhésif.

Les résultats obtenus sont reportés sur la figure 2 qui représente le pourcentage de chlore actif en fonction du temps, en semaines, en commençant avec un taux de chlore actif de 100% au temps zéro.

EXEMPLE 5 : Traitement de pastilles

Le procédé décrit dans l'exemple 2 est repris pour stabiliser des pastilles de 100g d'ATCC destinées entre autres au traitement des eaux de piscines.

Leur dégazage moyen a été observé pendant trois semaines avant et après stabilisation.

Les résultats obtenus sont reportés sur le tableau IV suivant :

TABLEAU IV

	Dégazage sans traitement	Dégazage avec traitement
pastille 1	5	1,4
pastille 2	4	1,0

EXEMPLE 6 : Traitement par l'eau désionisée

Des granulés d'ATCC d'une taille moyenne de 8000 à 1000 μm ,
ne dépassant pas 1500 μm sont mouillés avec de l'eau désionisée pendant
10 secondes à 1 minutes, puis séchés en étuve.

On a fait varier le temps et la température de séchage, et le
dégazage est mesuré avant et après traitement.

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau V ci-après.

TABLEAU V

Produit	Dégazage initial	Séchage		Dégazage final
		T°C	Durée	
ATCC 1	4,5	60	18h	1
ATCC 1	1,5	60	18h	1,2
ATCC 1	4,5	80	2h	2,1
ATCC 2	4,5	80	2h	2,6

REVENDECATIONS

1/ Procédé de stabilisation d'un composé chlorocyanuré solide caractérisé en ce que l'on diminue le taux de chlore actif en surface dudit
5 solide.

2/ Procédé de stabilisation selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on traite le solide avec un agent réducteur.

3/ Procédé de stabilisation selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'agent réducteur est un gaz ou un mélange de gaz.

10 4/ Procédé de stabilisation selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'agent réducteur est du dioxyde de soufre (SO₂) seul ou en mélange avec de l'air ou de l'azote.

5/ Procédé de stabilisation selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'agent réducteur comprend 1 à 100% de SO₂ et à un
15 taux d'humidité relative supérieur à 30%, préférentiellement compris entre 60 et 100%.

6/ Procédé de stabilisation selon l'une des revendications 3 à 5, caractérisé en ce que le traitement a une durée comprise entre environ 30 secondes et environ 10 minutes, préférentiellement compris entre
20 environ 2 et 6 minutes.

7/ Procédé de stabilisation selon l'une des revendications 3 à 6, caractérisé en ce que le traitement est effectué à température ambiante.

8/ Procédé de stabilisation selon l'une des revendications 3 à 7, caractérisé en ce que le traitement est effectué en discontinu en lit fixe
25 ou en lit fluidisé.

9/ Procédé de stabilisation selon l'une des revendications 3 à 7, caractérisé en ce que le traitement est effectué en continu en lit fluidisé.

10/ Procédé de stabilisation selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'agent réducteur est un liquide.

11/ Procédé de stabilisation selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'agent réducteur est de l'eau de préférence désionisée.

12/ Procédé de stabilisation selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes successives de mouillage du chlorocyanurique avec l'eau et de séchage en étuve.

5 13/ Procédé de stabilisation selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'étuve a une température comprise entre 50 et 90°C.

14/ Procédé de stabilisation selon la revendication 12, caractérisé en ce que le temps de séchage est compris entre 1 et 20 heures.

10 15/ Procédé de stabilisation selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que le composé chlorocyanurique solide se présente sous la forme d'une poudre, d'un granulé ou d'une pastille.

16/ Procédé de stabilisation selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que le composé chlorocyanurique est choisi parmi l'acide trichlorocyanurique (ATCC), le dichlorocyanurate de sodium (DCCNa) et leur mélange.

15 17/ Procédé de stabilisation selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que le taux total de chlore actif après traitement a diminué de moins de 0,3% en poids par rapport au poids total du solide.

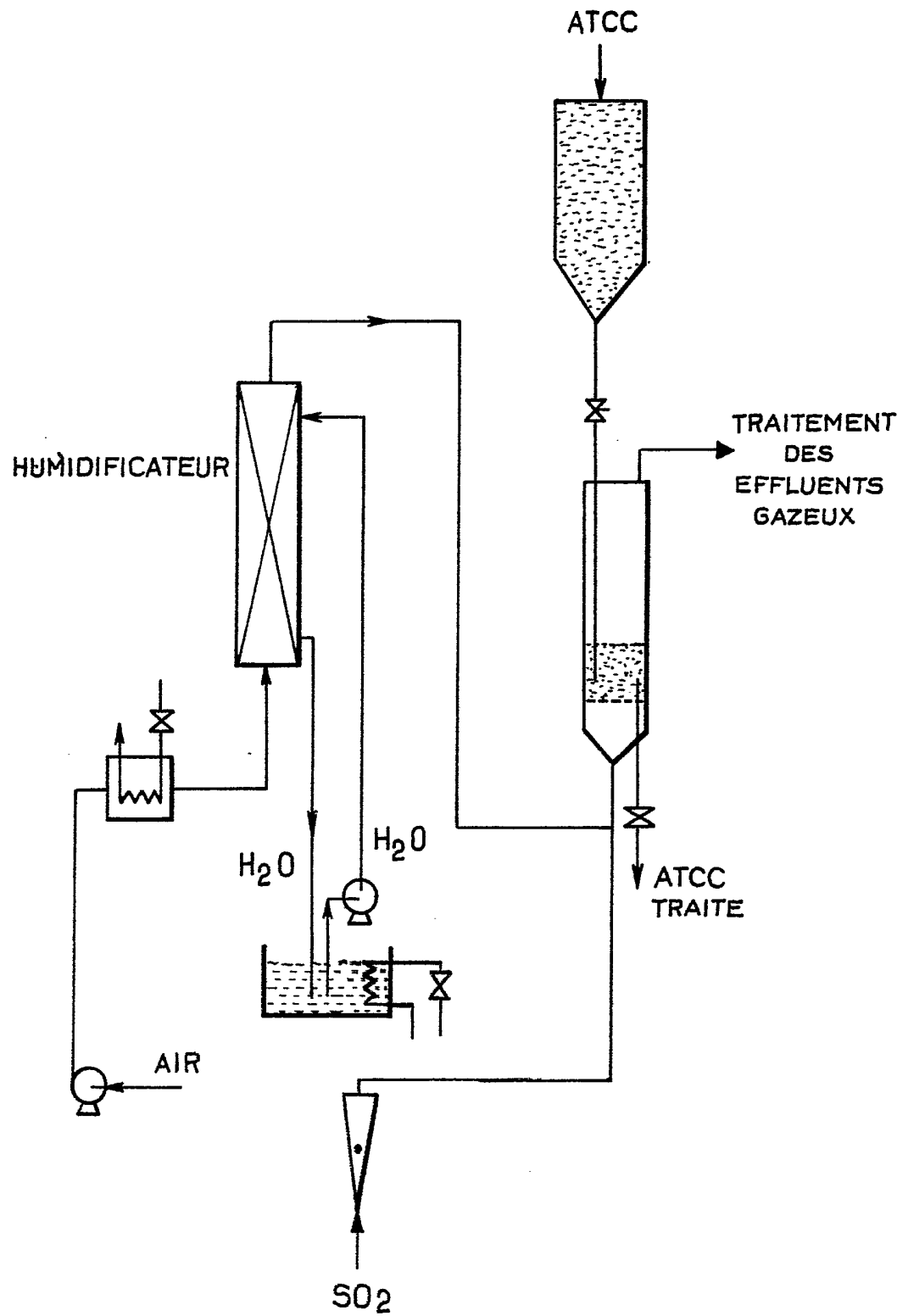
20 18/ Procédé de stabilisation selon l'une des revendications 1 à 17, caractérisé en ce que le produit obtenu présente en surface un mélange comprenant au moins de l'acide trichlorocyanurique (ATCC), dichlorocyanurique (ADCC), monochlorocyanurique (AMCC) et cyanurique.

25 19/ Utilisation du dérivé chlorocyanurique solide obtenu selon l'une des revendications 1 à 17 comme agent désinfectant en particulier pour le traitement des eaux de piscine, ou comme agent de blanchiment, notamment dans une composition détergente.

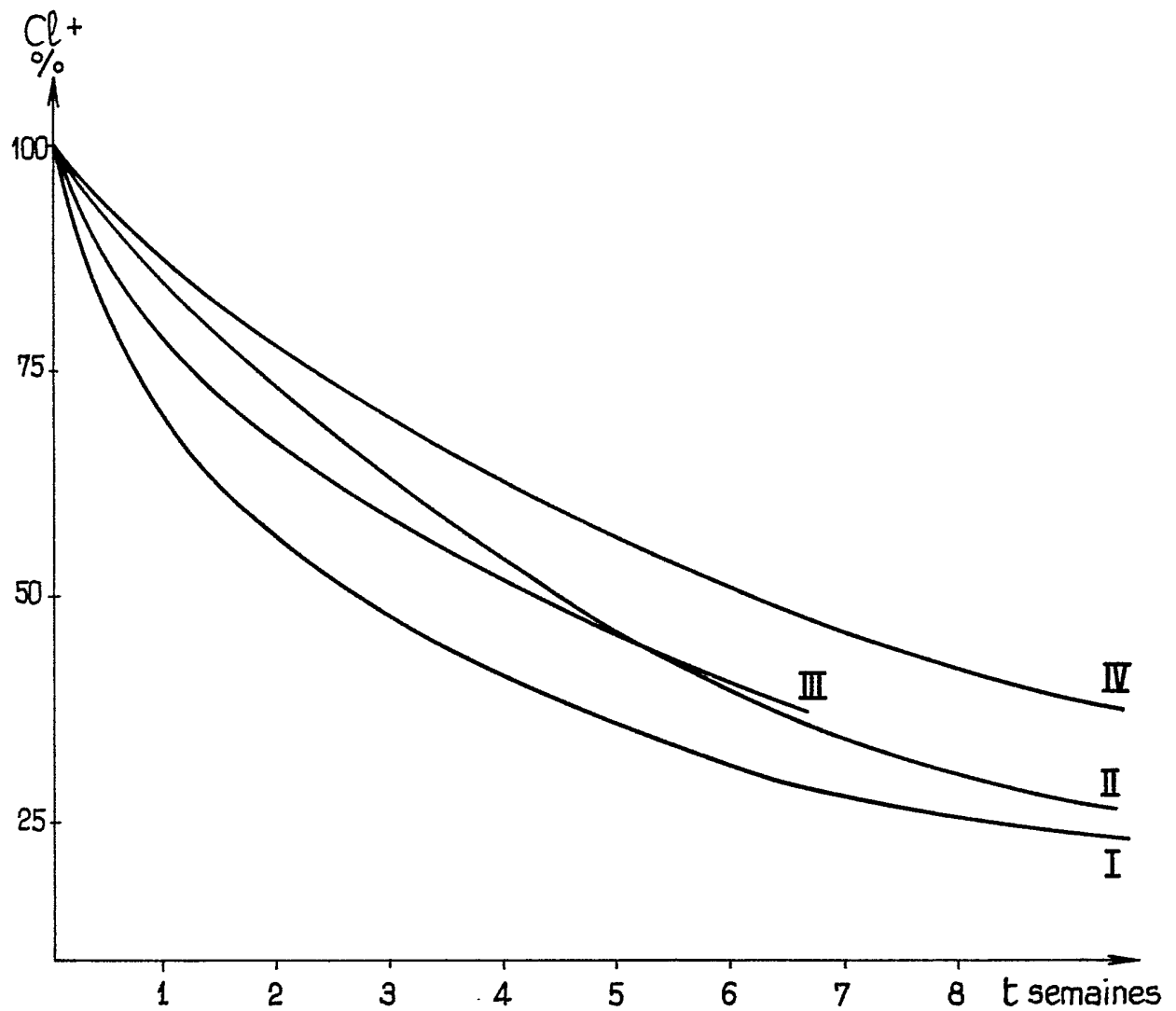
30

35

1 / 2

FIG.1

2 / 2



100% EST LE TAUX DE CHLORE INITIAL DANS LE MELANGE LESSIVIEL

I = ATCC non traité

II = DCCNa non traité

III = ATCC traité

IV = DCCNa traité

FIG.2

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

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

N° d'enregistrement
national

FR 9115360
FA 465359

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
Y	DE-B-1 111 198 (BASF AG) * document complet * ---	1-4, 16
Y	FR-A-2 256 918 (FMC CORPORATION) * document complet * ---	1-4, 16
A	FR-A-2 658 194 (NORSOLOR S.A.) * revendications * ---	1, 2, 16
A	US-A-3 878 208 (FMC CORPORATION) * colonne 2 - 3 * ---	1, 2, 16
D, A	US-A-4 334 610 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) * revendications * -----	1-2, 16
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		C07D
Date d'achèvement de la recherche 10 AOUT 1992		Examineur VAN BIJLEN H.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général 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		