



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : A01N 25/24, 33/12	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/18784 (43) Date de publication internationale: 22 avril 1999 (22.04.99)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/02198 (22) Date de dépôt international: 13 octobre 1998 (13.10.98) (30) Données relatives à la priorité: 97/12887 15 octobre 1997 (15.10.97) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHO- DIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): CARR, John, Frederic [GB/GB]; 10 Broadwell Close, Abbeymead, Gloucester GL4 4XX (GB). MIGNANI, Gérard [FR/FR]; 2, avenue des Frères Lumière, F-69008 Lyon (FR). VOVELLE, Louis [FR/FR]; 12, place Croix-Rousse, F-69004 Lyon (FR). DAVIS, Brian [GB/GB]; 3 Stone Cross Drive, Sprotbrough, Doncaster DN5 7QH (GB). VERGELATI, Caroll [FR/FR]; Lieu dit "Villeneuve", F-38118 Saint Baudille de la Tour (FR). (74) Mandataire: FABRE, Madeleine-France; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).		(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, US, UZ, VN, YU, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, 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 <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: SYSTEM BASED ON A BIOCIDES AND A POLYETHER SILICON FOR DISINFECTING HARD SURFACES		
(54) Titre: SYSTEME A BASE D'UN BIOCIDES ET D'UN SILICONE POLYETHER ET SON UTILISATION POUR LA DESINFECTATION DES SURFACES DURES		
(57) Abstract		
<p>The invention concerns an aqueous biocide system comprising: at least a water soluble or water dispersible biocide agent and at least a polyorganosiloxane with water soluble or water dispersible functions of the formula (I) $R^1 R^2 R^3 Si O(R^4 R^5 Si O)_p (R^6 Q Si O)_q Si R^3 R^2 R^1$ in which: the symbols $R^1 R^2 R^4 R^5 R^6$ identical or different represent a C_1-C_6 alkyl or phenyl, preferably methyl; the symbols R^3 identical or different represent a C_1-C_6 alkyl radical or phenyl, preferably methyl or the symbol Q; the symbol Q represents an ether polyoxyalkylene group of formula $-R - O - (R'O)_n R''$ where R represents a linear C_3-C_{15} alkyl group, particularly trimethylene, a branched C_4-C_{15} alkyl group, particularly methyl-2 trimethylene; the structural unit $(R'O)_n$ represents a poly(ethyleneoxy) and/or poly(propyleneoxy) group; n is a mean value ranging from 5 to 200, preferably 5 to 100; R'' represents H or a C_1-C_6, preferably C_1 alkyl group; p is a mean value ranging from 10 to 200, preferably 10 to 100; q is: a value q_1 equal to 0, R^3 then representing the symbol Q, or preferably a mean value q_2 ranging from 1 to 100, preferably 5 to 50, whatever R^3 represents. The invention also concerns the use of said system for disinfecting hard surfaces, or a method for disinfecting hard surfaces using said system, with controlled release of the biocide when contacted with an aqueous medium of said hard surface whereon said aqueous medium has been deposited and dried.</p>		
(57) Abrégé		
<p>Système aqueux biocide comprenant au moins un agent biocide hydrosoluble ou hydrodispersable, et au moins un polyorganosiloxane à fonctions polyéther hydrosoluble ou hydrodispersable de la formule (I) $R^1 R^2 R^3 Si O (R^4 R^5 Si O)_p (R^6 Q Si O)_q Si R^3 R^2 R^1$ dans laquelle les symboles $R^1 R^2 R^4 R^5 R^6$ identiques ou différents représentent un radical alkyle en C_1 à C_6 ou phényle, de préférence méthyle; les symboles R^3 identiques ou différents représentent un radical alkyle en C_1 à C_6 ou phényle, de préférence méthyle ou le symbole Q; le symbole Q représente un reste polyoxyalkylène éther de la formule $-R - O - (R'O)_n R''$ où R représente un groupe alkyle linéaire en C_3 à C_{15}, tout particulièrement triméthylène; un groupe alkyle ramifié en C_4 à C_{15}, tout particulièrement méthyl-2 triméthylène; le motif $(R'O)_n$ représente un groupe poly(éthylèneoxy) et/ou poly(propylèneoxy), n est une valeur moyenne allant de 5 à 200, de préférence de 5 à 100, R'' représente H ou un groupe alkyle en C_1 à C_6, en C_1 de préférence; p est une valeur moyenne allant de 10 à 200, de préférence de 10 à 100; q est une valeur q_1 égale à 0, R^3 représentant alors le symbole Q ou de préférence une valeur moyenne q_2 allant de 1 à 100, de préférence de 5 à 50, quel que soit R^3. Utilisation de ce système pour la désinfection des surfaces dures, ou procédé de désinfection des surfaces dures par mise en oeuvre dudit système, avec libération contrôlée du biocide lors du contact avec un milieu aqueux de ladite surface dure sur laquelle a été déposé et séché ledit système aqueux.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

**SYSTEME A BASE D'UN BIOCIDES ET D'UN SILICONE POLYETHER ET SON
UTILISATION POUR LA DESINFECTION DES SURFACES DURES**

La présente invention a pour objet un système aqueux à base d'un biocide et d'un polyorganosiloxane à fonctions polyéther, ainsi que son utilisation pour la désinfection à effet durable des surfaces dures par libération lente, progressive dudit biocide après application, par contact avec l'eau de la surface traitée.

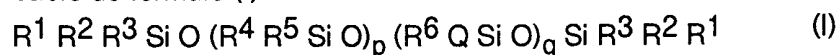
Les compositions biocides aqueuses pour le traitement des surfaces dures présentent généralement le désavantage de perdre rapidement leur efficacité après leur application, notamment lorsque les surfaces traitées sont ensuite lavées.

Pour pallier cet inconvénient, il a été proposé de mettre en oeuvre dans ces compositions des polymères organiques filmogènes, afin de former après application une barrière physique permettant de lutter contre la libération trop rapide du biocide. Il a ainsi été suggéré (WO 97/06675 de Rhône-Poulenc Chemicals Ltd.) d'associer à un biocide un copolyester téréphtalique présentant dans sa chaîne polymère des unités polyoxyéthylènes ou polyoxyéthylènetéréphtalates.

La Demanderesse a trouvé un système biocide aqueux de performances supérieures.

Un premier objet de l'invention consiste en un système aqueux biocide comprenant

- au moins un agent biocide hydrosoluble ou hydrodispersable,
- et au moins un polyorganosiloxane à fonctions polyéther hydrosoluble ou hydrodispersable de formule (I)



formule dans laquelle

- les symboles $R^1 R^2 R^4 R^5 R^6$ identiques ou différents représentent un radical alkyle en C_1 à C_6 ou phényle, de préférence méthyle
- les symboles R^3 identiques ou différents représentent
 - . un radical alkyle en C_1 à C_6 ou phényle, de préférence méthyle
 - . ou le symbole Q
- le symbole Q représente un reste polyoxyalkylène éther de formule
 - R - O - (R'O)_n R'' où
 - . R représente
 - . un groupe alkyle linéaire en C_3 à C_{15} , de préférence en C_3 à C_{10} , tout particulièrement triméthylène
 - . un groupe alkyle ramifié en C_4 à C_{15} , de préférence en C_4 à C_{10} , tout particulièrement méthyl-2 triméthylène
 - . le motif (R'O)_n représente un groupe poly(éthylèneoxy) et/ou poly(propylèneoxy),
 - . n est une valeur moyenne allant de 5 à 200, de préférence de 5 à 100

- . Rⁿ représente H ou un groupe alkyle en C₁ à C₆, en C₁ de préférence
- p est une valeur moyenne allant de 10 à 200, de préférence de 10 à 100
- q est

- . une valeur q₁ égale à 0, R³ représentant alors le symbole Q
- 5 . ou de préférence une valeur moyenne q₂ allant de 1 à 100, de préférence de 5 à 50, quel que soit R³.

Il a été constaté, d'une manière avantageuse, que la structure polyorganosiloxane du polymère de formule (I) permet non seulement l'adhésion et le mouillage du système biocide au support à traiter, mais en outre crée une interaction préférentielle entre le

10 biocide et les fonctions polyether, grâce à la forte mobilité du squelette polyorganosiloxane due à la température faible de transition vitreuse du polymère (T_g inférieure à la température ambiante).

Parmi les agents biocides pouvant être présents dans ledit système de l'invention, on peut citer les biocides cationiques, amphotères, aminés, phénoliques, halogénés.

15 Les systèmes à base de biocides cationiques sont particulièrement intéressants.

A titre d'exemples de biocides, on peut mentionner :

- les biocides cationiques comme
 - * les sels de monoammonium quaternaire tels que
 - . les chlorures de coco-alkyl benzyl diméthylammonium, de C₁₂-C₁₄ alkyl benzyl
 - 20 diméthylammonium, de coco-alkyl dichlorobenzyl diméthylammonium, de tetradecyl benzyl diméthylammonium, de didécyl diméthylammonium, de dioctyl diméthylammonium
 - . les bromures de myristyl triméthylammonium, de cétyl triméthylammonium
 - * les sels d'amines hétérocycliques monoquaternaires tels que les chlorures de
 - 25 laurylpyridinium, de cétylpyridinium, de C₁₂-C₁₄ alkyl benzyl imidazolium
 - * les sels d'alkyl gras triphényl phosphonium comme le bromure de myristyl triphényl phosphonium
 - * les biocides polymères, comme ceux dérivés de la réaction
 - . de l'épichlorhydrine et de la diméthylamine ou de la diéthylamine
 - 30 . de l'épichlorhydrine et de l'imidazole
 - . du 1,3-dichoro-2-propanol et de la diméthylamine
 - . du 1,3-dichoro-2-propanol et du 1,3-bis-diméthylamino-2-propanol
 - . du dichlorure d'éthylène et du 1,3-bis-diméthylamino-2-propanol
 - . du bis (2-chloroéthyl)ether et de la N,N'-bis(diméthylaminopropyl) urée ou thiourée
 - 35 . les chlorhydrates de polymère de biguanidine, comme le VANTOCIL IB
 - les biocides amphotères comme les dérivés de N-(N'-C₈-C₁₈alkyl-3-aminopropyl)-glycine, de N-(N'-(N"-C₈-C₁₈alkyl-2-aminoéthyl)-2-aminoéthyl)-glycine, de N,N-bis(N'-

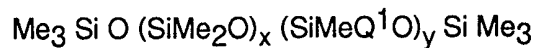
C₈-C₁₈alkyl-2-aminoéthyl)-glycine, tels que le (dodécyl) (aminopropyl) glycine, le (dodécyl) (diéthylènediamine) glycine

- les amines comme la N-(3-aminopropyl)-N-dodecyl-1,3-propanediamine

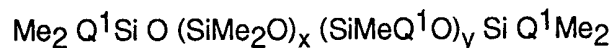
5 - les biocides phénoliques comme le parachlorométaxylenol, le dichlorométaxylenol, le phénol, les crésols, le résorcinol, le résorcinol monoacétate, et leurs dérivés ou sels hydrosolubles

- les biocides halogénés comme les iodophores et sels d'hypochlorites, tel que le dichloroisocyanurate de sodium

10 Parmi les polyorganosiloxanes à fonctions polyéther pouvant être mis en oeuvre dans le système de l'invention, on peut mentionner tout particulièrement ceux de formules



et



15 formules dans lesquelles

x est une valeur moyenne allant de 10 à 200, de préférence de 10 à 100

y est une valeur moyenne allant de 1 à 100, de préférence de 5 à 50

Q^1 représente le radical $-(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_z(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{z'}\text{H}$ ou $-(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_z(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_{z'}\text{H}$

20 z est une valeur moyenne allant de 5 à 200, de préférence de 5 à 100

z' est une valeur moyenne allant de 0 à 100, de préférence de 0 à 50

avec $z + z'$ allant de 5 à 200, de préférence de 5 à 100

L'agent biocide et le polyorganosiloxane à fonctions polyéther représentent les constituants principaux du système aqueux biocide faisant l'objet de l'invention.

25 Le biocide est de préférence présent dans le système biocide aqueux à une concentration de l'ordre de 0,1% à 20% en poids, de préférence de l'ordre de 0,5% à 5% en poids.

30 Le polyorganosiloxane à fonctions polyether de formule (I) est de préférence présent dans le système biocide aqueux à une concentration de l'ordre de 0,01% à 20% en poids, de préférence de l'ordre de 0,05 à 5% en poids.

Les quantités relatives de biocide et de polyorganosiloxane à fonctions polyéther peuvent correspondre à un rapport pondéral biocide / polyorganosiloxane à fonction éther de l'ordre de 0,1 à 50, de préférence de l'ordre de 0,5 à 25.

35 Un premier mode particulier de réalisation de l'invention consiste en un système biocide aqueux, sous forme d'une solution aqueuse, système dans lequel l'agent biocide et le polyorganosiloxane à fonctions polyéther sont hydrosolubles.

Selon l'invention, à côté du biocide et du polyorganosiloxane à fonctions polyéther, constituants principaux du système biocide aqueux de l'invention, peuvent être

présents, et ce d'une manière avantageuse, d'autres constituants, comme des agents tensioactifs, des agents chélatants (tels que les aminocarboxylates (éthylènediaminetetraacétates, nitrilotriacétates, N,N-bis(carboxyméthyl)glutamates, citrates), des alcools (éthanol, isopropanol, glycols), des adjuvants de détergence
5 (phosphates, silicates), des colorants, des parfums ...

Un deuxième mode particulier de réalisation de l'invention consiste en un système biocide contenant, outre le biocide et le polyorganosiloxane à fonctions polyéther, au moins un agent tensioactif, notamment non-ionique, amphotère ou zwitterionique ; ceux-ci peuvent être présents à raison de 1 à 25%, de préférence de l'ordre de 2 à 10% en
10 poids dudit système biocide aqueux.

Parmi les agents tensioactifs pouvant être présents, on peut mentionner notamment :

* des agents tensioactifs non-ioniques comme, les polymères blocs oxyde d'éthylène - oxyde de propylène, les esters de sorbitan polyéthoxylés, les esters gras de sorbitan, les esters gras éthoxylés (contenant de 1 à 25 unités d'oxyde d'éthylène), les alcools en
15 C₈-C₂₂ polyéthoxylés (contenant de 1 à 25 unités d'oxyde d'éthylène), les alkylphénols en C₆-C₂₂ polyéthoxylés (contenant de 5 à 25 unités d'oxyde d'éthylène), les alkylpolyglycosides, les oxydes d'amines (tels que les oxydes de C₁₀-C₁₈ alkyl diméthylamines, les oxydes de C₈-C₂₂ alkoxyethyl dihydroxyéthylamine)

* des agents tensioactifs amphotères ou zwitterioniques comme les C₆-C₂₀ alkylamphoacétates ou amphodiacétates (tels que les cocoamphoacétates), C₁₀-C₁₈ alkyl diméthylbétaines, C₁₀-C₁₈ alkylamidopropyldiméthylbétaines, C₁₀-C₁₈ alkyl diméthyl sulphobétaines, C₁₀-C₁₈ alkylamidopropyldiméthyl sulfobétaines.

Une réalisation préférentielle de ce deuxième mode particulier, consiste en un système biocide aqueux comprenant

25 - au moins un biocide cationique, amphotère ou aminé, de préférence cationique
- au moins un polyorganosiloxane à fonctions polyéther de formule (I)
- et au moins un agent tensioactif non-ionique, amphotère, zwitterionique, de préférence non-ionique .

D'une manière toute préférentielle, ledit système est sous forme d'une solution aqueuse.

30 Un deuxième objet de l'invention consiste en l'utilisation du système biocide tel que décrit ci-dessus pour la désinfection des surfaces dures, ou en un procédé de désinfection des surfaces dures par mise en oeuvre dudit système.

Ledit système peut être mis en oeuvre pour la désinfection de planchers, murs, surfaces de travail, équipement, mobilier, instruments, ... dans l'industrie, le domaine agro-
35 alimentaire, les domaines domestiques (cuisines, salles de bain ...) et en collectivité.

Parmi les surfaces pouvant être traitées, on peut citer celles en céramique, verre, polychlorure de vinyle, formica ou autre polymère organique dur, acier inoxydable, aluminium, bois ...

L'opération de désinfection consiste à appliquer ledit système biocide, éventuellement dilué de 1 à 1000 fois, de préférence de 1 à 100 fois, sur la surface dure à traiter.

5 La quantité de système biocide pouvant être favorablement mise en oeuvre est celle correspondant à un dépôt de 0,01 à 10g, de préférence de 0,1 à 1g de biocide par m² de surface et à un dépôt de 0,001 à 2g, de préférence de 0,01 à 0,5g de polyorganosiloxane à fonctions polyether par m² de surface.

10 Après dépôt et séchage du système biocide aqueux sur la surface dure, l'agent biocide du système agit par libération contrôlée lors du mouillage de la surface traitée par de l'eau ou par une salissure aqueuse. Cette mise à disposition de l'agent biocide est limitée au volume d'eau ou de milieu aqueux en contact avec lui.

Le système biocide présente l'avantage de rester actif après un nombre important de lavages de la surface sur laquelle il a été déposé.

15 Un troisième objet de l'invention consiste en l'utilisation, dans un système aqueux biocide pour la désinfection d'une surface dure comprenant au moins un agent biocide hydrosoluble ou hydrodispersable, d'au moins un polyorganosiloxane à fonctions polyéther hydrosoluble ou hydrodispersable de formule (I) ci-dessus, en tant qu'agent d'interaction avec ledit biocide pour la libération contrôlée de ce dernier lors du contact avec un milieu aqueux (eau ou une salissure aqueuse notamment) de ladite surface dure sur laquelle a été déposé et séché ledit système aqueux.

20 Un dernier objet de l'invention consiste en un procédé pour la désinfection d'une surface dure par libération contrôlée d'au moins un agent biocide hydrosoluble ou hydrodispersable lors du contact avec un milieu aqueux (eau ou une salissure aqueuse notamment) de ladite surface dure sur laquelle a été préalablement déposé et séché un système aqueux comprenant au moins un agent biocide hydrosoluble ou hydrodispersable et au moins un polyorganosiloxane à fonctions polyéther hydrosoluble ou hydrodispersable de formule (I) ci-dessus interagissant avec ledit agent biocide.

Parmi les microorganismes dont la prolifération peut être contrôlée par mise en oeuvre du système biocide de l'invention, on peut mentionner

30 . les bactéries Gram négatives comme : Pseudomonas aeruginosa ; Escherichia coli ; Proteus mirabilis

. les bactéries Gram positives comme : Staphylococcus aureus ; Streptococcus faecium

. d'autres bactéries dangereuses dans l'alimentation comme : Salmonella typhimurium ; Listeria monocytogenes ; Campylobacter jejuni ; Yersinia enterocolitica

35 . les levures comme : Saccharomyces cerevisiae ; Candida albicans

. les champignons comme : Aspergillus niger ; Fusarium solani ; Pencillium chrysogenum

. les algues comme : Chlorella saccharophila ; Chlorella emersonii ; Chlorella vulgaris ;
Chlamydomonas eugametos

Le système biocide de l'invention est tout particulièrement efficace sur les microorganismes Gram négatif Pseudomonas aeruginosa, Gram positif Staphylococcus aureus, le champignon Aspergillus niger

5

Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif.

Exemple 1

Activité biocide - Interaction -

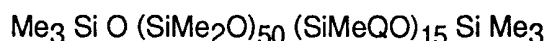
10

On prépare

- une solution biocide A constituée de RHODAQUAT RP 50 (solution aqueuse à 50% en matière active de chlorure de C₁₂-C₁₄alkyl benzyl diméthyl ammonium commercialisée par Rhône-Poulenc) et d'eau

15

- et des systèmes biocides aqueux B, C et D, constitués de solutions aqueuses de RHODAQUAT RP 50 et silicone polyether de formule



où Q représente le radical $-(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{11}\text{H}$

dont les concentrations sont données au tableau 1.

20

L'activité biocide de cette solution et de ces systèmes est mesurée selon le test de suspension standard BS : 6471, dans les conditions suivantes

- . diluant : eau dure (200ppm)
- . souche test: : Escherichia coli ATCC 11229
- . température : 22°C
- . temps de contact : 10 minutes
- . substance interférente : sérum stérile de cheval (5%)
- . neutralisant : polysorbate Tween 80 (3%) + lécithine de soja (2%)
- . RESULTAT : dilution correspondant à un log₁₀ de réduction du nombre de cellules bactériennes viables de 4

Tableau 1

Composition	Solution ou système biocide			
	A	B	C	D
Rhodaquat RP 50 (solution à 50% en poids de matière active)	3%	3%	3%	3%
Silicone polyéther	-	1,5%	3%	6%
eau	qsp 100%	qsp 100%	qsp 100%	qsp 100%
Résultat				
nombre de dilutions	75x	75x	75x	50x

On constate que lorsque le rapport pondéral silicone polyéther / matière active biocide est de 4/1, l'agent biocide est partiellement désactivé, en raison de l'interaction des molécules de biocide et de silicone polyéther.

5 Exemples 2 à 5

Test de désinfection d'une surface dure

1) solutions aqueuses biocides testées

On prépare les solutions aqueuses biocides i) et ii) suivantes

- i) solution de Rhodaquat RP 50 : 3% (soit 1,5% de matière active biocide) - exemple 2 -
- ii) solution constituée de :
 - Rhodaquat RP 50 : 3% (soit 1,5% de matière active biocide)
 - + tensioactif non-ionique : 5% (alcool en C₁₀ à 6 motifs oxyde d'éthylène)
 - + silicone polyéther : 3%, 0,75% et 0,15% - respectivement exemples 3, 4 et 5 -

10 Ces solutions sont ensuite diluées 60 fois pour la réalisation du test.

2) mode de réalisation du test sur carreau de céramique blanche

- *1. Ajouter 3g de solution aqueuse biocide diluée à la surface du carreau de céramique (5cmx5cm) préalablement stérilisé par nettoyage à l'alcool isopropylique. Sécher à 45°C en étuve.
- *2. Placer la surface du carreau verticalement et l'asperger d'un gramme d'eau à l'aide d'un pulvérisateur à main. Cela correspond à un lavage sans action mécanique. Plusieurs lavages sont réalisés avant séchage à 45°C.
- *3. Ajouter 0,25ml d'un milieu aqueux contenant environ 10⁸ UFC/ml de bactérie Gram négative, Pseudomonas aeruginosa, étaler sur la surface dure préalablement traitée.
- *4. Laisser à température ambiante pendant 3 heures, pour permettre au biocide de migrer hors de la surface du polymère et de tuer les bactéries en surface.
- *5. Sécher à 37°C pendant au moins 30 minutes.
- *6. Récupérer les microorganismes survivants en utilisant un tampon d'ouate stérile préalablement humecté d'une solution neutralisante. Nettoyer soigneusement toute la surface par essuyage 4 fois en tous sens.
- *7. Introduire le tampon dans 9ml de milieu neutralisant ; ajuster à 10ml avec de l'eau. Transférer la suspension bactérienne sur Nutrient Agar dans des boîtes de Petri par dilutions successives d'un facteur 10.

*8. Incuber les boîtes à 37°C pendant 48 heures et compter les microorganismes survivants.

* Le milieu neutralisant contient 3% de polysorbate Tween 80 et 2% de lécithine de soja.

* Un test de contrôle est effectué en réalisant les étapes 1. à 7. sur la surface d'un carreau de céramique blanche (5cmx5cm) préalablement stérilisé mais non traité par le système biocide.

5 * Le \log_{10} de réduction du nombre de bactéries est calculé comme suit :

$$\log_{10} \text{ de réduction} = \log_{10} N/n$$

N étant le nombre de bactéries (en UFC/ml) survivantes dans le test de contrôle

n étant le nombre de bactéries (en UFC/ml) survivantes dans le test mettant en oeuvre le système biocide.

10

3) résultats

Les résultats du test ci-dessus, réalisé avec les solutions i) et ii) figurent aux tableaux 2 et 3.

15 - Les résultats de l'exemple 2 montrent qu'une solution aqueuse d'agent biocide seul résiste jusqu'à deux lavages, en considérant un \log_{10} de réduction de 3 comme suffisant pour la désinfection générale d'une surface.

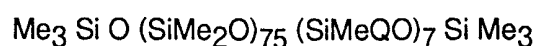
- Les résultats de l'exemple 3 montrent que l'interaction entre le biocide et le silicone polyéther réduit l'efficacité du biocide à attaquer la bactérie. L'activité biocide effective s'étend cependant sur 4 lavages. On observe une libération lente du biocide.

20 - Les résultats de l'exemple 4 montrent qu'une interaction moins forte entre le biocide et le silicone polyéther, par diminution de la quantité de silicone polyéther présent dans le système, permet de libérer plus de biocide pour l'attaque initiale des bactéries. L'activité biocide effective s'étend sur au moins 16 lavages.

25 - Les résultats de l'exemple 5 montrent que si on diminue encore cette interaction, la quantité de biocide libéré pour l'attaque de la bactérie est encore supérieure. On observe alors une activité biocide initiale supérieure et une activité biocide plus efficace sur au moins 8 lavages.

Exemple 6

30 On répète l'exemple 5, en mettant en oeuvre comme silicone polyéther, le polymère suivant :



où Q représente le radical $-(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{R}'\text{O})_n\text{H}$, dont le groupement $(\text{R}'\text{O})_n$ est constitué en moyenne de 22 motifs oxyéthylène et de 23,5 motifs oxypropylène.

35 Les résultats obtenus figurent au tableau 4.

TABLEAU 2

exemple	2					
	composition (matière active)			dépot sur la surface (g/m ²)		
silicone polyéther	0			0		
biocide	1,5			0,3		
surfactant non-ionique	0			0		
nombre de lavages	0	1	2	4	8	16
log ₁₀ de réduction	6,0	5,9	3,6	1,2	0,1	

5

exemple	3					
	composition (matière active)			dépot sur la surface (g/m ²)		
silicone polyéther	3			0,6		
biocide	1,5			0,3		
surfactant non-ionique	5			1,0		
				total = 1,9		
nombre de lavages	0	1	2	4	8	16
log ₁₀ de réduction	3,47	3,24	3,0	3,14	2,03	2,02

TABLEAU 3

exemple	4					
	composition (matière active)			dépot sur la surface (g/m ²)		
silicone polyéther	0,75			0,15		
biocide	1,5			0,3		
surfactant non-ionique	5			1,0		
				total = 1,45		
nombre de lavages	0	1	2	4	8	16
log ₁₀ de réduction	4,32		3,10	3,24	3,17	3,25

5

exemple	5					
	composition (matière active)			dépot sur la surface (g/m ²)		
silicone polyéther	0,15			0,03		
biocide	1,5			0,3		
surfactant non-ionique	5			1,0		
				total = 1,33		
nombre de lavages	0	1	2	4	8	16
log ₁₀ de réduction	4,78		3,79	3,63	3,78	

TABLEAU 4

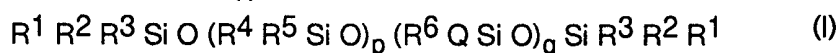
5

exemple	6					
	composition (matière active)			dépot sur la surface (g/m ²)		
silicone polyéther	0,15			0,03		
biocide	1,5			0,3		
surfactant non-ionique	5			1,0		
				total = 1,33		
nombre de lavages	0	1	2	4	8	16
log ₁₀ de réduction	4,14		4,10	4,17	3,56	3,57

REVENDEICATIONS

1) Système aqueux biocide comprenant

- au moins un agent biocide hydrosoluble ou hydrodispersable,
- 5 - et au moins un polyorganosiloxane à fonctions polyéther hydrosoluble ou hydrodispersable de formule (I)



formule dans laquelle

- les symboles $R^1 R^2 R^4 R^5 R^6$ identiques ou différents représentent un radical alkyle en C_1 à C_6 ou phényle, de préférence méthyle
- 10 - les symboles R^3 identiques ou différents représentent
 - . un radical alkyle en C_1 à C_6 ou phényle, de préférence méthyle
 - . ou le symbole Q
- le symbole Q représente un reste polyoxyalkylene éther de formule
 - 15 $- R - O - (R'O)_n R''$ où
 - . R représente
 - . un groupe alkyle linéaire en C_3 à C_{15} , de préférence en C_3 à C_{10} , tout particulièrement triméthylène
 - . un groupe alkyle ramifié en C_4 à C_{15} , de préférence en C_4 à C_{10} , tout
 - 20 particulièrement méthyl-2 triméthylène
 - . le motif $(R'O)_n$ représente un groupe poly(éthylèneoxy) et/ou poly(propylèneoxy),
 - . n est une valeur moyenne allant de 5 à 200, de préférence de 5 à 100
 - . R'' représente H ou un groupe alkyle en C_1 à C_6 , en C_1 de préférence
 - p est une valeur moyenne allant de 10 à 200, de préférence de 10 à 100
 - 25 - q est
 - . une valeur q1 égale à 0, R^3 représentant alors le symbole Q
 - . ou de préférence une valeur moyenne q2 allant de 1 à 100, de préférence de 5 à 50, quel que soit R^3 .

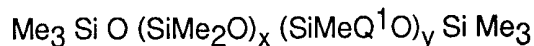
- 30 2) Système aqueux biocide selon la revendication 1), caractérisé en ce que ledit biocide est un biocide cationique, amphotère, aminé, phénolique ou halogéné.

3) Système aqueux biocide selon la revendication 1) ou 2), caractérisé en ce que ledit biocide est choisi parmi

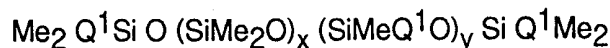
- 35 * les sels de monoammonium quaternaire tels que
 - . les chlorures de coco-alkyl benzyl diméthylammonium, de C_{12} - C_{14} alkyl benzyl diméthylammonium, de coco-alkyl dichlorobenzyl diméthylammonium, de tetradecyl

- benzyl diméthylammonium, de didécyl diméthylammonium, de dioctyl diméthylammonium
- . les bromures de myristyl triméthylammonium, de cétyl triméthylammonium
- * les sels d'amines hétérocycliques monoquaternaires tels que les chlorures de laurylpyridinium, de cétylpyridinium, de C₁₂-C₁₄ alkyl benzyl imidazolium
- 5 * les sels d'alkyl gras triphényl phosphonium comme le bromure de myristyl triphényl phosphonium
- * les biocides polymères cationiques, comme ceux dérivés de la réaction
- . de l'épichlorhydrine et de la diméthylamine ou de la diéthylamine
- 10 . de l'épichlorhydrine et de l'imidazole
- . du 1,3-dichoro-2-propanol et de la diméthylamine
- . du 1,3-dichoro-2-propanol et du 1,3-bis-diméthylamino-2-propanol
- . du dichlorure d'éthylène et du 1,3-bis-diméthylamino-2-propanol
- . du bis (2-chloroéthyl)ether et de la N,N'-bis(diméthylaminopropyl) urée ou thiourée
- 15 . les chlorhydrates de polymère de biguanidine, comme le VANTOCIL IB
- * les dérivés de N-(N'-C₈-C₁₈alkyl-3-aminopropyl)-glycine, de N-(N'-(N"-C₈-C₁₈alkyl-2-aminoéthyl)-2-aminoéthyl)-glycine, de N,N-bis(N'-C₈-C₁₈alkyl-2-aminoéthyl)-glycine, tels que le (dodécyl) (aminopropyl) glycine, le (dodécyl) (diéthylènediamine) glycine
- * la N-(3-aminopropyl)-N-dodecyl-1,3-propanediamine
- 20 * le parachlorométaxylénol, le dichlorométaxylénol, le phénol, les crésols, le résorcinol, le résorcinol monoacétate, et leurs dérivés ou sels hydrosolubles
- * les iodophores et sels d'hypochlorites, tel que le dichloroisocyanurate de sodium

- 4) Système aqueux biocide selon l'une quelconque des revendications 1) à 3),
- 25 caractérisé en ce que le polyorganosiloxane à fonctions polyéther a pour formule

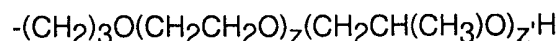


ou



formules dans lesquelles

- 30 x est une valeur moyenne allant de 10 à 200, de préférence de 10 à 100
- y est une valeur moyenne allant de 1 à 100, de préférence de 5 à 50
- Q^1 représente le radical



- z est une valeur moyenne allant de 5 à 200, de préférence de 5 à 100
- 35 z' est une valeur moyenne allant de 0 à 100, de préférence de 0 à 50
- avec $z + z'$ allant de 5 à 200, de préférence de 5 à 100

5) Système aqueux biocide selon l'une quelconque des revendications 1) à 4), caractérisé en ce que ledit système est sous forme d'une solution aqueuse et en ce que le biocide et polyorganosiloxane à fonctions polyéther sont hydrosolubles.

5 6) Système aqueux biocide selon l'une quelconque des revendications 1) à 5), caractérisé en ce que le biocide est présent dans le système biocide aqueux à une concentration de l'ordre de 0,1% à 20% en poids, de préférence de l'ordre de 0,5% à 5% en poids.

10 7) Système aqueux biocide selon l'une quelconque des revendications 1) à 6), caractérisé en ce que le polyorganosiloxane à fonctions polyether de formule (I) est présent dans le système biocide aqueux à une concentration de l'ordre de 0,01% à 20% en poids, de préférence de l'ordre de 0,05 à 5% en poids.

15 8) Système aqueux biocide selon l'une quelconque des revendications 1) à 7), caractérisé en ce que les quantités relatives de biocide et de polyorganosiloxane à fonctions éther correspondent à un rapport pondéral biocide / polyorganosiloxane à fonction éther de l'ordre de 0,1 à 50, de préférence de l'ordre de 0,5 à 25.

20 9) Système aqueux biocide selon l'une quelconque des revendications 1) à 8), caractérisé en ce qu'il contient en outre au moins un agent tensioactif.

10) Système aqueux biocide selon la revendication 9), caractérisé en ce qu'il comprend :

25 - au moins un biocide cationique, amphotère ou aminé, de préférence cationique
- au moins un polyorganosiloxane à fonctions polyéther de formule (I)
- et au moins un agent tensioactif non-ionique, amphotère, zwitterionique, de préférence non-ionique.

30 11) Système aqueux biocide selon la revendication 9) ou 10), caractérisé en ce que ledit agent tensioactif est présent à raison de 1 à 25%, de préférence de l'ordre de 2 à 10% en poids dudit système biocide aqueux.

35 12) Utilisation du système aqueux biocide faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 1) à 11) pour la désinfection des surfaces dures.

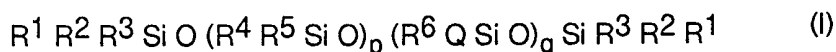
13) Procédé de désinfection des surfaces dures par application sur lesdites surfaces du système aqueux biocide faisant l'objet de l'une quelconque des

revendications 1) à 11), éventuellement dilué de 1 à 1000 fois, de préférence de 1 à 100 fois.

5 14) Utilisation selon la revendication 12), caractérisée en ce que la quantité de système biocide mise en oeuvre correspond à un dépôt de 0,01 à 10g, de préférence de 0,1 à 1g de biocide par m² de surface et à un dépôt de 0,001 à 2g, de préférence de 0,01 à 0,5g de polyorganosiloxane à fonctions polyether par m² de surface.

10 15) Procédé selon la revendication 13), caractérisé en ce que la quantité de système biocide mise en oeuvre correspond à un dépôt de 0,01 à 10g, de préférence de 0,1 à 1g de biocide par m² de surface et à un dépôt de 0,001 à 2g, de préférence de 0,01 à 0,5g de polyorganosiloxane à fonctions polyether par m² de surface.

15 16) Utilisation, dans un système aqueux biocide pour la désinfection d'une surface dure comprenant au moins un agent biocide hydrosoluble ou hydrodispersable, d'au moins un polyorganosiloxane à fonctions polyéther hydrosoluble ou hydrodispersable de formule (I)



formule dans laquelle

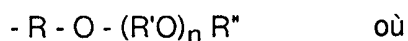
20 - les symboles R¹ R² R⁴ R⁵ R⁶ identiques ou différents représentent un radical alkyle en C₁ à C₆ ou phényle, de préférence méthyle

- les symboles R³ identiques ou différents représentent

. un radical alkyle en C₁ à C₆ ou phényle, de préférence méthyle

. ou le symbole Q

25 - le symbole Q représente un reste polyoxyalkylene éther de formule



. R représente

. un groupe alkyle linéaire en C₃ à C₁₅, de préférence en C₃ à C₁₀, tout particulièrement triméthylène

30 . un groupe alkyle ramifié en C₄ à C₁₅, de préférence en C₄ à C₁₀, tout particulièrement méthyl-2 triméthylène

. le motif (R'O)_n représente un groupe poly(éthylèneoxy) et/ou poly(propylèneoxy),

. n est une valeur moyenne allant de 5 à 200, de préférence de 5 à 100

. R'' représente H ou un groupe alkyle en C₁ à C₆, en C₁ de préférence

35 - p est une valeur moyenne allant de 10 à 200, de préférence de 10 à 100

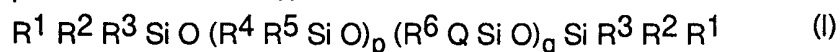
- q est

. une valeur q₁ égale à 0, R³ représentant alors le symbole Q

. ou de préférence une valeur moyenne q_2 allant de 1 à 100 , de préférence de 5 à 50, quel que soit R^3 ,

en tant qu'agent d'interaction avec ledit biocide pour la libération contrôlée de ce dernier lors du contact avec un milieu aqueux de ladite surface dure sur laquelle a été déposé et séché ledit système aqueux.

17) Procédé pour la désinfection d'une surface dure par libération contrôlée d'au moins un agent biocide hydrosoluble ou hydrodispersable lors du contact avec un milieu aqueux de ladite surface dure sur laquelle a été préalablement déposé et séché un système aqueux comprenant au moins un agent biocide hydrosoluble ou hydrodispersable et au moins un polyorganosiloxane à fonctions polyéther hydrosoluble ou hydrodispersable de formule (I)



formule dans laquelle

- les symboles $R^1 R^2 R^4 R^5 R^6$ identiques ou différents représentent un radical alkyle en C_1 à C_6 ou phényle, de préférence méthyle

- les symboles R^3 identiques ou différents représentent

. un radical alkyle en C_1 à C_6 ou phényle, de préférence méthyle

. ou le symbole Q

- le symbole Q représente un reste polyoxyalkylene éther de formule



. R représente

. un groupe alkyle linéaire en C_3 à C_{15} , de préférence en C_3 à C_{10} , tout particulièrement triméthylène

. un groupe alkyle ramifié en C_4 à C_{15} , de préférence en C_4 à C_{10} , tout particulièrement méthyl-2 triméthylène

. le motif $(R'O)_n$ représente un groupe poly(éthylèneoxy) et/ou poly(propylèneoxy),

. n est une valeur moyenne allant de 5 à 200, de préférence de 5 à 100

. R'' représente H ou un groupe alkyle en C_1 à C_6 , en C_1 de préférence

- p est une valeur moyenne allant de 10 à 200 , de préférence de 10 à 100

- q est

. une valeur q_1 égale à 0, R^3 représentant alors le symbole Q

. ou de préférence une valeur moyenne q_2 allant de 1 à 100 , de préférence de 5 à 50, quel que soit R^3 ,

interagissant avec ledit agent biocide.

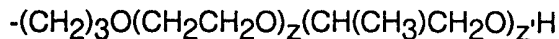
18) Utilisation ou procédé selon la revendication 16 ou 17), caractérisé(e) en ce que ledit biocide est un biocide cationique, amphotère, aminé, phénolique ou halogéné.

- 19) Utilisation ou procédé selon la revendication 18), caractérisé(e) en ce que ledit biocide est choisi parmi
- * les sels de monoammonium quaternaire tels que
 - 5 . les chlorures de coco-alkyl benzyl diméthylammonium, de C₁₂-C₁₄ alkyl benzyl diméthylammonium, de coco-alkyl dichlorobenzyl diméthylammonium, de tetradecyl benzyl diméthylammonium, de didécyl diméthylammonium, de dioctyl diméthylammonium
 - . les bromures de myristyl triméthylammonium, de cétyl triméthylammonium
 - 10 * les sels d'amines hétérocycliques monoquaternaires tels que les chlorures de laurylpyridinium, de cétylpyridinium, de C₁₂-C₁₄ alkyl benzyl imidazolium
 - * les sels d'alkyl gras triphényl phosphonium comme le bromure de myristyl triphényl phosphonium
 - * les biocides polymères cationiques, comme ceux dérivés de la réaction
 - 15 . de l'épichlorhydrine et de la diméthylamine ou de la diéthylamine
 - . de l'épichlorhydrine et de l'imidazole
 - . du 1,3-dichoro-2-propanol et de la diméthylamine
 - . du 1,3-dichoro-2-propanol et du 1,3-bis-diméthylamino-2-propanol
 - . du dichlorure d'éthylène et du 1,3-bis-diméthylamino-2-propanol
 - 20 . du bis (2-chloroéthyl)ether et de la N,N'-bis(diméthylaminopropyl) urée ou thiourée
 - . les chlorhydrates de polymère de biguanidine, comme le VANTOCIL IB
 - * les dérivés de N-(N'-C₈-C₁₈alkyl-3-aminopropyl)-glycine, de N-(N'-(N"-C₈-C₁₈alkyl-2-aminoéthyl)-2-aminoéthyl)-glycine, de N,N-bis(N'-C₈-C₁₈alkyl-2-aminoéthyl)-glycine, tels que le (dodécyl) (aminopropyl) glycine, le (dodécyl) (diéthylènediamine) glycine
 - 25 * la N-(3-aminopropyl)-N-dodécyl-1,3-propanediamine
 - * le parachlorométaxylénol, le dichlorométaxylénol, le phénol, les crésols, le résorcinol, le résorcinol monoacétate, et leurs dérivés ou sels hydrosolubles
 - * les iodophores et sels d'hypochlorites, tel que le dichloroisocyanurate de sodium
- 30 20) Utilisation ou procédé selon l'une quelconque des revendications 16) ou 17) à 19), caractérisé(e) en ce que le polyorganosiloxane à fonctions polyéther a pour formule
- $$\text{Me}_3 \text{Si O (SiMe}_2\text{O)}_x \text{(SiMeQ}^1\text{O)}_y \text{Si Me}_3$$
- ou
- $$\text{Me}_2 \text{Q}^1\text{Si O (SiMe}_2\text{O)}_x \text{(SiMeQ}^1\text{O)}_y \text{Si Q}^1\text{Me}_2$$
- 35 formules dans lesquelles

x est une valeur moyenne allant de 10 à 200 , de préférence de 10 à 100

y est une valeur moyenne allant de 1 à 100 , de préférence de 5 à 50

Q^1 représente le radical $-(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_z(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_z\text{H}$ ou



z est une valeur moyenne allant de 5 à 200, de préférence de 5 à 100

z' est une valeur moyenne allant de 0 à 100, de préférence de 0 à 50

avec $z + z'$ allant de 5 à 200, de préférence de 5 à 100

5

21) Utilisation ou procédé selon l'une quelconque des revendications 16) ou 17) à 20), caractérisé(e) en ce que ledit système est sous forme d'une solution aqueuse et en ce que le biocide et polyorganosiloxane à fonctions polyéther sont hydrosolubles.

10

22) Utilisation ou procédé selon l'une quelconque des revendications 16) ou 17) à 21), caractérisé(e) en ce que le biocide est présent dans le système biocide aqueux à une concentration de l'ordre de 0,1% à 20% en poids, de préférence de l'ordre de 0,5% à 5% en poids.

15

23) Utilisation ou procédé selon l'une quelconque des revendications 16) ou 17) à 22), caractérisé(e) en ce que le polyorganosiloxane à fonctions polyether de formule (I) est présent dans le système biocide aqueux à une concentration de l'ordre de 0,01% à 20% en poids, de préférence de l'ordre de 0,05 à 5% en poids.

20

24) Utilisation ou procédé selon l'une quelconque des revendications 16) ou 17) à 23), caractérisé(e) en ce que les quantités relatives de biocide et de polyorganosiloxane à fonctions éther correspondent à un rapport pondéral biocide / polyorganosiloxane à fonction éther de l'ordre de 0,1 à 50, de préférence de l'ordre de 0,5 à 25.

25

25) Utilisation ou procédé selon l'une quelconque des revendications 16) ou 17) à 24), caractérisé(e) en ce que ledit système aqueux biocide comprend en outre au moins un agent tensioactif.

30

26) Utilisation ou procédé selon la revendication 25), caractérisé(e) en ce que ledit système aqueux biocide comprend :

- au moins un biocide cationique, amphotère ou aminé, de préférence cationique
- au moins un polyorganosiloxane à fonctions polyéther de formule (I)
- et au moins un agent tensioactif non-ionique, amphotère, zwitterionique, de préférence non-ionique.

35

27) Utilisation ou procédé selon la revendication 25) ou 26), caractérisé(e) en ce que ledit agent tensioactif est présent à raison de 1 à 25%, de préférence de l'ordre de 2 à 10% en poids dudit système biocide aqueux.

28) Utilisation ou procédé selon l'une quelconque des revendications 16) ou 17) à 23), caractérisé(e) en ce que la quantité de système biocide déposé séché correspond à un dépôt de 0,01 à 10g, de préférence de 0,1 à 1g de biocide par m² de surface et à un
5 dépôt de 0,001 à 2g, de préférence de 0,01 à 0,5g de polyorganosiloxane à fonctions polyether par m² de surface.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 98/02198

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 A01N25/24 A01N33/12		
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 6 A01N C08K C09D		
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)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEMICAL PATENTS INDEX, DOCUMENTATION ABSTRACTS JOURNAL Week 9306 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 93-049503 XP002085184 & JP 05 000905 A (SANKYO CO LTD) , 8 January 1993 see abstract <div style="text-align: center;"> --- -/-- </div>	1-28
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> 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	"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	
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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	
"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)	"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.	
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search <div style="text-align: center;">20 November 1998</div>	Date of mailing of the international search report <div style="text-align: center;">03/12/1998</div>	
Name and mailing address of the ISA 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	Authorized officer <div style="text-align: center;">Fort, M</div>	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 98/02198

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 82-01144J XP002069871 DUSKIN FRANCHISE KK: "Lens cleaning liquid-contg. polyether-modified organo-polysiloxane nonionic surfactant, and water-soluble polyhydric alcohol" see abstract & JP 57 168218 A</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1-28
Y	<p>DE 34 36 177 A (TH.GOLDSCHMIDT) 3 April 1986 see page 4, line 30 - page 6, line 25 voir page 9, tableau see page 8, line 12 - line 21</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1-28
A	<p>GB 2 285 232 A (KIMBERLY-CLARK CORPORATION) 5 July 1995</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

...formation on patent family members

International Application No

PCT/FR 98/02198

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 3436177 A	03-04-1986	DE 3566615 A	12-01-1989
		EP 0176884 A	09-04-1986
		JP 1710026 C	11-11-1992
		JP 3073333 B	21-11-1991
		JP 61090732 A	08-05-1986
		US 4698178 A	06-10-1987
GB 2285232 A	05-07-1995	US 5500254 A	19-03-1996
		AU 691867 B	28-05-1998
		AU 1517695 A	10-07-1995
		CA 2122701 A	22-06-1995
		CN 1167514 A	10-12-1997
		EP 0736118 A	09-10-1996
		FR 2714087 A	23-06-1995
		JP 9506939 T	08-07-1997
		WO 9517545 A	29-06-1995
		US 5525415 A	11-06-1996
		US 5540984 A	30-07-1996
		ZA 9410130 A	25-08-1995

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem Internationale No
PCT/FR 98/02198

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 A01N25/24 A01N33/12

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 6 A01N C08K C09D

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 cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	CHEMICAL PATENTS INDEX, DOCUMENTATION ABSTRACTS JOURNAL Week 9306 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 93-049503 XP002085184 & JP 05 000905 A (SANKYO CO LTD) , 8 janvier 1993 voir abrégé --- -/--	1-28

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

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'appartenant 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'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention 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

20 novembre 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

03/12/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

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

Fonctionnaire autorisé

Fort, M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem: Internationale No
PCT/FR 98/02198

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	<p>DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 82-01144J XP002069871 DUSKIN FRANCHISE KK: "Lens cleaning liquid-contg. polyether-modified organo-polysiloxane nonionic surfactant, and water-soluble polyhydric alcohol" voir abrégé & JP 57 168218 A</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1-28
Y	<p>DE 34 36 177 A (TH.GOLDSCHMIDT) 3 avril 1986 voir page 4, ligne 30 - page 6, ligne 25 voir page 9, tableau voir page 8, ligne 12 - ligne 21</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1-28
A	<p>GB 2 285 232 A (KIMBERLY-CLARK CORPORATION) 5 juillet 1995</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem. Internationale No

PCT/FR 98/02198

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 3436177 A	03-04-1986	DE 3566615 A	12-01-1989
		EP 0176884 A	09-04-1986
		JP 1710026 C	11-11-1992
		JP 3073333 B	21-11-1991
		JP 61090732 A	08-05-1986
		US 4698178 A	06-10-1987
		-----	-----
GB 2285232 A	05-07-1995	US 5500254 A	19-03-1996
		AU 691867 B	28-05-1998
		AU 1517695 A	10-07-1995
		CA 2122701 A	22-06-1995
		CN 1167514 A	10-12-1997
		EP 0736118 A	09-10-1996
		FR 2714087 A	23-06-1995
		JP 9506939 T	08-07-1997
		WO 9517545 A	29-06-1995
		US 5525415 A	11-06-1996
		US 5540984 A	30-07-1996
		ZA 9410130 A	25-08-1995
		-----	-----