PCT ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) **Classification internationale des brevets** 6 : **C09J 103/02, C07F 5/04** — **A1**

(11) **Numéro de publication internationale:** **WO 96/26252**

(43) **Date de publication internationale:** 29 août 1996 (29.08.96)

(21) **Numéro de la demande internationale:** PCT/FR96/00292

(22) **Date de dépôt international:** 23 février 1996 (23.02.96)

(30) **Données relatives à la priorité:**
95/02391 24 février 1995 (24.02.95) FR

(71) **Déposant** *(pour tous les Etats désignés sauf US)*: DEVELOPPEMENT, ACTIVITES CHIMIQUES DISTRIBUTION [FR/FR]; Parc d'Activités Mathias, F-26320 Saint-Marcel-les-Valence (FR).

(72) **Inventeurs; et**
(75) **Inventeurs/Déposants** *(US seulement)*: DUCLAUD, Didier, Marcel [FR/FR]; Hameau Les Berthalais, F-26400 Mirabel-et-Blacons (FR). DE PANNEMACKER, René [FR/FR]; Les Perrières, F-26730 Hostun (FR). LAGO, Jean-Christophe [FR/FR]; Bâtiment F, Rue André-Herold, F-26400 Crest (FR).

(74) **Mandataire:** ROPITAL-BONVARLET, Claude; Cabinet Beau de Loménie, 51, avenue Jean-Jaurès, Boîte postale 7073, F-69301 Lyon Cédex 07 (FR).

(81) **Etats désignés:** AL, AM, AT, AU, AZ, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, brevet ARIPO (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée
Avec rapport de recherche internationale.

(54) **Title:** BORON-CONTAINING AQUEOUS SOLUTION PARTICULARLY FOR ADDITION TO AMYLOID GLUE

(54) **Titre:** SOLUTION AQUEUSE BOREE NOTAMMENT POUR L'ADJUVANTATION DE COLLE AMYLACEE

(57) **Abstract**

The present invention relates to a boron-containing aqueous solution comprising at least one amino compound and/or one organic polyhydroxylated compound, characterized in that the solution comprises a theoretical quantity of B_2O_3 comprised between 25 and 55 % by weight, at least one complex solubilized between at least a boron-containing product in the amino compound and/or an organic polyhydroxylated compound, and optionally at least one biocide and/or an antifoaming agent and/or an anionic or non ionic surfactant, in that the solution is obtained from at least one initial boron-containing aqueous solution consisting of a mixture of at least one borate, boric acid and/or B_2O_3 and optionally a strong base, and in that the pH of the aqueous solution is comprised between 6 and 9. Application: adjuvantation of amyloid glue, lustring products or biocides, and for the decontamination of radioactive materials, inter alia.

(57) **Abrégé**

La présente invention concerne une solution aqueuse borée comprenant au moins un composé aminé et/ou un composé polyhydroxylé organique, caractérisée: en ce qu'elle comprend une quantité théorique de B_2O_3, comprise entre 25 et 55 % en poids, au moins un complexe solubilisé entre au moins un produit boré et le composé aminé et/ou un composé polyhydroxylé organique et éventuellement au moins un biocide et/ou un anti-mousse et/ou un tensioactif anionique ou non ionique; en ce qu'elle est obtenue à partir d'au moins un soluté boré initial formé par un mélange d'au moins un borate, d'acide borique et/ou de B_2O_3 et éventuellement d'au moins une base forte; et en ce que son pH est compris entre 6 et 9. Application: adjuvantation de colle amylacée, de produits lustrants ou de biocides et pour la décontamination de matières radioactives, entre autres.

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.

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

SOLUTION AQUEUSE BOREE NOTAMMENT POUR L'ADJUVANTATION DE COLLE AMYLACEE

DOMAINE TECHNIQUE :

Le domaine technique de la présente invention est celui de la solubilisation de composés borés, notamment et non limitativement en vue de l'adjuvantation de colles amylacées à l'aide de compositions borées.

Plus précisément, l'invention concerne l'incorporation d'acide borique et/ou de borates tels que le borax, dans des compositions aqueuses, par exemple les compositions amylacées du type de celles employées pour la fabrication de colles amylacées. Ces dernières sont utiles, notamment, dans l'industrie du papier/carton et plus particulièrement pour la manufacture de cartons et d'emballages en carton.

Plus précisément encore, l'invention a pour objet une solution aqueuse borée et son utilisation e.g. pour l'adjuvantation de colles amylacées, ladite solution étant du type de celles comportant au moins un composé aminé, de préférence aminohydroxylé, ou alkylamine, et/ou un composé polyhydroxylé.

ART ANTERIEUR :

Les produits borés ou boraciques sont des dérivés de l'élément chimique bore (B) et on s'en réferera à cette acception dans le présent exposé. Ainsi, au sens de la présente invention, ces dérivés sont notamment l'acide borique et les borates, comme par exemple le borax pentahydrate, le borax décahydraté, le pentaborate de sodium tétrahydrate, le métaborate de sodium octahydrate, le tétraborate de potassium tétrahydrate, le pentaborate de potassium octahydrate. Ces produits borés commerciaux sont largement utilisés comme ingrédients plus ou moins actifs dans des compositions de toutes natures, telles que des fertilisants, des détergents, des liquides de coupe métallurgiques, des médicaments, des produits cosmétiques, ou bien encore des produits à base d'amidon tel que les adhésifs pour papier/carton.

Si l'on prend l'exemple des colles amylacées, il faut savoir qu'elles contiennent

de l'amidon natif et/ou de l'amidon modifié tel que les amidons réticulés. Pour qu'ils puissent développer leur pouvoir de véhicule, il est nécessaire de les chauffer en présence de soude, de manière à provoquer l'éclatement de tous les grains d'amidon. Cela forme un empois dans lequel l'amidon secondaire est ajouté. Ce dernier définit le pouvoir adhésif de la colle, car la conjugaison de la température, générée par les cylindres cannelés et l'application de la colle sur le carton, permet de former un complexe lié par le fait que l'amidon secondaire a éclaté. L'une des difficultés rencontrées par les applicateurs lors de la formation de la colle tient à la maîtrise de la viscosité. Cette dernière doit être fixée avec soin de façon à permettre une enduction aisée sur les supports à coller. Il est ainsi connu d'utiliser à cette fin des adjuvants borés, ayant des effets plastifiant, renforçant, filant et promoteur d'adhésion (entre autres) vis-à-vis de la colle amylacée.

Classiquement le produit boré ajouté est constitué par du borax poudre, qui est incorporé en continu ou semi-continu dans la colle amylacée en formation. Cette forme borée pulvérulente est génératrice de plusieurs inconvénients. En premier lieu, la poudre de borax pose des problèmes de stockage puisqu'elle a une tendance à la reprise en eau, d'où des phénomènes de mottage. Or, il est clair qu'un produit motté se manipule difficilement, notamment parce qu'il ne s'écoule plus. En second lieu la poudre de borax (éventuellement mottée) est susceptible d'entraîner des imprécisions de dosage, en raison des incidents de blocage ou de bourrage pouvant se produire dans les moyens d'alimentation en poudre (trémie, vis sans fin) classiquement employés dans les procédés de fabrication de colle en continu. En troisième lieu, le borax poudre se mélange mal avec la colle amylacée en formation, ce qui nécessite des moyens d'agitation sophistiqués et nécessite de plus longues durées de réaction ou d'incorporation.

Pour tenter de surmonter ces difficultés, il a été proposé d'ajouter l'acide borique ou le borax hydraté sous forme de solution, tant il est clair que la manipulation d'un liquide et le mélange intime d'un liquide à un liquide sont plus simples que celle d'un solide.

C'est ainsi que la demande de brevet européen N° 326 247 décrit un procédé d'addition d'acide borique ou de borate dans une colle amylacée en préparation. La

composition liquide borée mise en oeuvre dans l'invention selon cette demande antérieure, comprend 25 à 35 % en poids d'acide borique ou de borate, 55 à 35 % en poids d'eau et 20 à 30 % en poids de monoéthanolamine ou d'un composé organique polyhydroxylé. De telles compositions sont relativement pauvres en principe boré actif. Il s'ensuit que les concentrations théoriques, en anhydride borique B_2O_3 correspondantes sont encore plus faibles. Ce ne sont pas là des conditions optimales d'efficacité du produit boré en tant qu'adjuvant de colle amylacée. En outre, cela est révélateur d'une certaine incapacité de l'invention selon cette demande EP N° 326 247, d'améliorer la solubilité dans l'eau de produits borés, laquelle solubilité étant connue pour être très faible. Par ailleurs, dans ce procédé de l'art antérieur, on prend soin d'effectuer la préparation de la composition liquide borée, à des températures de dissolution inférieures à 70 °C. Le but ainsi recherché est d'éviter la formation d'un complexe soluble entre le produit boré et les ingrédients du type monoéthanolamine ou composés polyhydroxyliques. Derrière cette disposition technique, on décèle la crainte d'une perturbation organique, voire d'un amoindrissement de l'efficacité du produit boré, dans le cas où il formerait un complexe. En définitive, cette composition liquide borée connue, est peu performante et par conséquent peu rentable sur le plan économique.

Le brevet américain US N° 4 332 609 décrit un fertilisant boré comprenant un composé d'acide borique avec une alcanolamine. Ce document n'a rien à voir, entre autres, avec l'utilisation de liquide boré dans l'adjuvantation de colle amylacée.

Force est donc de constater que l'art antérieur est imparfait voire défaillant, en ce qui concerne la fourniture d'un substitut boré liquide au borax poudre traditionnel, notamment dans le cadre de l'adjuvantation de compositions diverses, par exemple, des colles amylacées, des compositions décontaminantes pour produits radioactifs, des compositions biocides ou des compositions lustrantes et cirantes, entre autres.

Dans cet état de faits, l'un des objectifs essentiel de l'invention est de fournir un adjuvant boré, notamment, pour colle amylacée, adjuvant qui se présente sous forme liquide stable et qui soit doté d'une grande efficacité par unité de masse, au regard notamment des fonctions de promoteur d'adhérence, de plastifiant, et de renforçateur de cohésion, de l'adhésif amylacé.

Un autre objectif de l'invention est de fournir un adjuvant liquide boré notamment pour colles amylacées, pour compositions décontaminantes de produits radioactifs, pour compositions biocides, ou pour compositions lustrantes et cirantes qui soit facile à préparer et à manipuler.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un adjuvant liquide boré notamment pour colles amylacées, pour compositions décontaminantes de produits radioactifs, pour compositions biocides, ou pour compositions lustrantes et cirantes qui soit économique, par le fait de l'utilisation d'un mono-produit pour plusieurs actions.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un adjuvant liquide boré de remplacement, notamment, pour colles amylacées, pour compositions décontaminantes de produits radioactifs, pour compositions biocides, ou pour compositions lustrantes et cirantes, adjuvant se présentant sous forme de solution.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un adjuvant liquide boré notamment, pour colles amylacées, pour compositions décontaminantes de produits radioactifs, pour compositions biocides, ou pour compositions lustrantes et cirantes, possédant au moins l'une des propriétés suivantes : bactéricide, fongicide anti-mousse (entre autres).

Un autre objectif de l'invention est de fournir un procédé de préparation simple et peu onéreux de l'adjuvant susvisé.

BREVE DESCRIPTION DE L'INVENTION :

Ces objectifs, parmi d'autres, sont atteints par la présente invention qui concerne, tout d'abord, une solution aqueuse borée, notamment pour l'adjuvantation de colle amylacée, ladite solution comportant au moins un composé aminé (alkylaminé et/ou aminohydroxylé et/ou arylaminé) et/ou un composé polyhydroxylé organique. Cette solution est caractérisée :

- en ce qu'elle comprend :
  - * une quantité théorique de B_2O_3, comprise entre 25 et 55, de préférence entre 25 et 45 et plus préférentiellement encore entre 32 et 38 % en poids

* au moins un complexe solubilisé entre au moins un produit boré et le composé aminé, de préférence aminohydroxylé et/ou alkylaminé et/ou arylamine, et/ou un composé polyhydroxylé organique,

* et, éventuellement, au moins un biocide et/ou un anti-mousse et/ou un tensio-actif anionique ou non ionique,

◆ en ce qu'elle est obtenue à partir d'au moins un soluté boré initial formé par un mélange :

. d'au moins un borate,

. d'acide borique et/ou de B_2O_3,

. et éventuellement d'au moins une base forte,

◆ et en ce que son pH est compris entre 6 et 9, de préférence entre 7 et 8.

Avantageusement, cette solution peut comprendre au moins un agent augmentant la mouillabilité de la solution sélectionné de préférence parmi les composés suivants : méthanol ou 2-éthyl-hexylsulfate et leurs mélanges.

La présente invention concerne également l'utilisation d'une solution aqueuse borée, notamment celle définie supra, pour l'adjuvantation de colle amylacée, ladite solution comportant au moins un composé aminé, de préférence aminohydroxylé et/ou alkylaminé et/ou un composé polyhydroxylé organique,

caractérisée :

en ce qu'elle comprend une quantité théorique initiale de B_2O_3 comprise entre 25 et 55, de préférence entre 25 et 45 et plus préférentiellement encore entre 32 et 38 % en poids,

et au moins un complexe solubilisé entre au moins un produit boré et le composé aminé, de préférence aminohydroxylé et/ou alkylaminé, et/ou un composé polyhydroxylé organique,

et en ce que son pH est compris entre 6 et 9, de préférence entre 7 et 8.

EXPOSE DETAILLE DE L'INVENTION :

Il est du mérite de la Demanderesse d'avoir mis en évidence l'importance de la quantité théorique d'anhydride borique B_2O_3 dans la composition liquide borée

considérée. Il a pu ainsi être démontré qu'il est important de ne pas descendre en dessous d'une concentration théorique plancher en B_2O_3, afin d'obtenir un optimum sur le plan du compromis d'efficacité / solubilité dans l'eau pour le produit boré et d'autre part, que la présence d'un complexe solubilisé *produit boré / composé aminé et/ou polyhydroxylé organique* s'impose également. Le choix de la plage de pH est également important. Il détermine une bonne solubilisation des constituants de la composition liquide borée.

De manière surprenante et sans vouloir être lié par la théorie, la demanderesse a montré que la solubilisation du produit ou (soluté) boré passe, d'une part, par sa transformation (initialisation) en un complexe avec un composé aminohydroxylé et/ou avec un composé aminoalkylé et/ou avec un composé polyhydroxylé organique et, d'autre part, par sa transformation en un borate très soluble dans l'eau, e.g. le pentaborate par exemple de sodium.

Connaissant l'équation de complexation et la solubilité de ce borate particulièrement soluble, en l'occurrence soluble à raison de 15,2 % poids pour le pentaborate de sodium, l'homme du métier peut déterminer des solutés de départ, les quantités stoechiométriques adaptées pour obtenir une complexation et, au besoin, une transformation optima en borate soluble.

Selon une variante, la solution aqueuse borée peut être exempte de produits aminés et/ou de composés polyhydroxylés et peut comporter un ou plusieurs additifs, du type biocide (fongicide / bactéricide) anti-mousse, tensioactif, etc.

La mise en oeuvre d'un adjuvant boré liquide formé par une solution aqueuse selon l'invention, peut parfaitement s'inscrire dans un mode continu ou semi continu de préparation, par exemple, de colle amylacée. Classiquement, une telle préparation précède immédiatement l'enduction de l'adhésif amylacé sur les supports à coller (papier, carton). L'incorporation de la solution selon l'invention s'opère aisément et une fois introduite, ladite solution se mélange intimement avec l'empois d'amidon additionné de soude. Cette étape est brève de sorte que la colle amylacée est rapidement dotée des propriétés que lui confère la solution borée : adhésivité, viscosité (texture filante) adaptée, renforcement de la cohésion.

Il convient d'observer que la solution selon l'invention constitue un produit de

substitution à poids égal de borax poudre.

Il est, également, important de souligner que la solution aqueuse borée selon l'invention est stable au stockage (plusieurs mois à des températures allant de - 5 °C à supérieures à 60 °C) et idéalement ne présente pas de produits non dissous, cristallisés.

Outre la diminution du temps d'homogénéisation avec les composants de la colle amylacée en formation, la solution aqueuse borée selon l'invention augmente la température d'éclatement de la colle amylacée (température de gélatinisation). Il est clair que cela permet d'ouvrir la porte à l'utilisation d'amidon ayant à l'origine une faible température d'éclatement.

L'incorporation de la solution selon l'invention est accompagnée d'une agitation.

Il va de soi que l'invention n'est pas limitée à l'application colle amylacée susvisée.

Selon une disposition préférée de l'invention, le composé aminohydroxylé est choisi parmi les produits suivants : monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine et leurs mélanges (entre autres),

le composé aminé est choisi parmi les produits suivants : hydrazine, diéthylènetriamine, éthylènediamine et, entre autres, leurs mélanges et le composé polyhydroxylé organique est choisi parmi les produits suivants : glycérine, glucose, sorbitol, entre autres, et leurs mélanges.

Le composé aminohydroxylé est susceptible d'avoir un effet d'abaissement du pH de la solution dont il faut tenir compte à propos de la régulation du pH.

Il pourrait être utile, dans certains cas, d'avoir recours à au moins une base forte minérale ou organique, pour ajuster le pH entre 7 et 8, dans la solution aqueuse borée considérée. Cette base est de préférence de nature hydroxylique, mais plus préférentiellement encore est choisie parmi les produits suivants : NaOH, KOH, LiOH, entre autres, et leurs mélanges. Cette base est au moins initialement (à la préparation) comprise dans la solution. Il est clair qu'ensuite, au moins une partie de cette base réagit avec les autres solutés de la solution.

Selon une disposition avantageuse de l'invention, le produit boré est sélectionné

dans la liste suivante : anhydrides boriques, acides boriques, borates et leurs mélanges,

les composés préférés étant les suivants : $B_4O_7 Na_2$, 10 H_2O (Borax) ; $B_4O_7Na_2$, $5H_2O$ (Borax pentahydraté) ; $B_4O_7Na_2$ (Borax anhydre) ; $B(OH)_3$ (acide borique), B_2O_3 (anhydride borique) ; $B_{10}O_{18}N0a_2$, $10H_2O$ (pentaborate de sodium) ; BO_2 Na, $4H_20$ (métaborate de sodium) ; B_{10} $O_{18}K_2$, 8 H_2O (pentaborate de potassium) ; $B_40_7K_2$, 4 H_2O (tétraborate de potassium) ; $B_4O_7(NH_4^+)_2$, 4 H_2O (pentaborate d'ammonium) entre autres et leurs mélanges ;

l'association d'acide borique avec de la soude pour l'initialisation du pentaborate de sodium étant particulièrement préférée.

Un autre paramètre caractéristique mais non limitatif de la solution selon l'invention est sa densité à 20 °C, qui est de 1,4 ± 0,4 de préférence.

Selon un autre de ces aspects, l'invention concerne une solution aqueuse borée, susceptible d'être mise en oeuvre dans l'utilisation décrite supra et caractérisée en ce que le produit boré est constitué par un mélange d'au moins un borate et d'acide borique et/ou de B_2O_3. Les borates sont par exemple ceux décrits ci-dessus.

Conformément à une variante avantageuse mise en oeuvre de l'invention, la solution comporte, notamment, au moins un additif choisi parmi :

les anti-mousses, les biocides, les agents augmentant la résistance à l'humidité, les colorants, les tensioactifs ioniques ou non et leurs mélanges.

Le biocide est, de préférence, sélectionné parmi les ammoniums quaternaires et/ou les dérivés d'isothiazolinone. Comme autres exemples de biocides, en particulier bactéricides et/ou fongicides, on peut citer le formol, le glutaraldéhyde et les aldéhydes.

Outre les anti-mousses, la solution peut également comprendre d'autres tensioactifs tels que des acides gras éthoxylés, des blocs copolymères avec un hydrotope de type cumène, xylène sulfonate, ou des tensioactifs ioniques ou non, de type 2-éthylhexylsulfate ou alcool gras éthoxylé.

La solution peut également contenir d'autres ingrédients du type résine céto-aldéhyde, colorant, parfum, solvant de type méthanol.

En pratique, la solution aqueuse borée mise en oeuvre notamment dans le cadre

de l'utilisation selon l'invention, peut répondre à la composition suivante :

- acide borique (à 56,3 % poids de B_2O_3 et 43,7 % poids d'eau) . . . . . 0 - 80 % poids.
- pentaborate de sodium . . . . . 0 - 35 % poids.
- borate(s) alcalin(s) . . . . . 0 - 20 % poids.
- B_2O_3 . . . . . 0 - 50 % poids.
- NaOH (30 % poids) . . . . . 0 - 50 % poids.
- hydroxylamine, amine, hydrazine . . . . . 0 - 40 % poids.
- Composé polyhydroxylique organique . . . . . 0 - 50 % poids.
- Antimousse et/ou biocide et/ou tensioactif (entre autres) . 0 - 20 % poids.

De manière générale, la préparation de la solution mise en oeuvre notamment dans l'utilisation sus-visée, consiste à réaliser une solubilisation dans l'eau des solutés définis ci-dessus et ce, à une température de préférence comprise entre 20 °C et 55 °C.

Le composé aminohydroxylé et/ou alkylamine et/ou polyhydroxylé et le cas échéant la base forte, sont avantageusement tout d'abord mélangés dans l'eau, le ou les produits borés étant ensuite incorporés et malaxés.

Plus précisément, on préchauffe (par exemple à 40° C) au moins une partie de l'eau constituant la solution et on incorpore sous agitation au moins une partie des composés aminés et/ou polyhydroxylés jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène.

On additionne ensuite dans le milieu sous agitation le ou les produits borés. Dans le cas où les produits borés sont formés par un mélange de borate et d'acide borique, le borate est avantageusement introduit le premier.

On malaxe et une réaction exothermique de neutralisation intervient alors.

On poursuit ensuite l'homogénéisation par malaxage du milieu pendant plusieurs minutes, par exemple, pendant une heure, en maintenant la température à des valeurs comprises entre 45 et 50 °C, e.g. pour une concentration en B_2O_3 d'environ 40 % poids. On obtient ainsi une solution limpide dans laquelle tous les solutés introduits sont solubilisés.

Pour terminer, on laisse refroidir la solution de préférence en maintenant l'agitation, pour éviter la formation de peau d'orange.

L'incorporation des autres ingrédients tels que le biocide et/ou l'anti-mousse (entre autres), peut être effectuée à tout moment, mais il est préférable qu'elle intervienne après refroidissement, naturellement toujours sous agitation.

APPLICATION INDUSTRIELLE :

La présente invention a également pour objet la colle amylacée adjuvantée à l'aide de la solution mise en oeuvre dans l'utilisation telle que décrite supra.

Enfin, l'invention vise également, entre autres, l'utilisation de la solution telle que définie supra :

* pour la décontamination de produits radioactifs,
* dans des produits lustrants et cirants
* ou dans des compositions biocides.

L'invention sera mieux comprise à l'aide des exemples non limitatifs qui suivent et qui illustrent la préparation de l'adjuvant liquide boré selon l'invention et son utilisation pour la fabrication de colles amylacées. Ces exemples montrent également les caractéristiques physico-chimiques de l'adjuvant boré limpide et de la colle amylacée, notamment en termes de spécifications recherchées dans l'application. Ces exemples font bien ressortir tous les avantages de l'invention ainsi que certaines de ses variantes de mise en oeuvre envisageables.

EXEMPLES

EXEMPLE I : PRÉPARATION DE SOLUTIONS AQUEUSES BORÉES

I.1. Matières premières mises en oeuvre

(i) **Les produits borés utilisés** sont ceux commercialisés par la Société BORAX et ceux provenant de Turquie.

- Borax : $B_4O_7Na_2$, $10H_2O$ de compositon théorique suivante :
  - ▸ Anhydryde borique (B_2O_3) . . . . . 36,52 %
  - ▸ Oxyde de sodium Na_2O . . . . . 16,25 %

▸ Eau de cristallisation . . . . . 47,23 %

- Néobor ou borax pentahydraté = $B_4O_7Na_2$, $5H_2O$.

Composition théorique :

▸ B_2O_3 . . . . . 47,80 %

▸ Oxyde Na_2O . . . . . 21,28 %

▸ Eau de cristallisation . . . . . 30,92 %

▸ Acide borique = $B(OH)_3$ composition théorique B_2O_3 56,3 %

▸ Eau . . . . . 43,7 %

- Anhydryde borique B_2O_3 ou Glacibor contenant 31,1 % en poids de bore.

- Pentaborate de sodium $Na_2O_5B_2O_3$, $10H_2O$

Composition théorique :

▸ B_2O_3 . . . . . 58,98 %

▸ Na_2O . . . . . 10,50 %

▸ Eau de cristalllisation . . . . . 30,52 %

(ii) **Les produits aminohydroxylés** mis en oeuvre sont la monoéthanolamine, la diéthanolamine et la triéthanolamine. **Le produit polyhydroxylé** utilisé est la glycérine, Le produit aminé employé est la diéthylènetriamine.

I.2 Méthodologie

étape a)

Selon une variante du procédé de la présente invention, on fait réagir sous agitation une base forte de type hydroxyde de sodium, avec de l'acide borique dans une eau préchauffée à 50 °C, pour former une solution aqueuse de pentaborate de soude.

La réaction peut être représentée par l'équation :

$2\ NaOH + 10\ H_3BO_3 \rightarrow (B_{10}O_{16}Na_2,\ 10H_2O) + 6\ H_2O$.

Cette étape peut être mise en oeuvre avec un rapport pondéral soude / acide borique allant généralement de 2,0 à 2,4. Il est préférable de mettre en oeuvre des quantités stoechiométriques pour les deux corps en réaction, de manière que la réaction conduise à la formation de la quantité maximale possible de pentaborate de soude. On peut remplacer totalement ou en partie l'hydroxyde de sodium par au moins un borate de soude pour former une solution aqueuse de pentaborate de soude.

On incorpore ensuite le composé aminé, ce qui donne lieu à une réaction exothermique de dilution.

étape b)

On incorpore ensuite l'acide borique, ce qui donne lieu à une réaction exothermique de neutralisation entre l'acide borique et l'amine.

Dans le cas où l'on a à faire à un mélange borate + acide borique, le borate est introduit en premier.

On malaxe jusqu'à complète homogénéisation et liquéfaction du mélange.

La température de la réaction peut aller en général jusqu'à 95 °C, mais elle est en pratique comprise entre 40 et 50 °C dans le mode de réalisation préféré.

On laisse ensuite refroidir la solution limpide obtenue en maintenant l'agitation jusqu'au retour à la température ambiante comprise entre 20 et 30 °C.

étape c)

Il est possible d'ajouter à cette solution limpide un ou plusieurs additifs du type biocide et/ou anti-mousses et/ou tensioactif anionique et /ou non ionique..... et leurs mélanges.

Le tableau I ci-dessous donne les compositions des divers essais réalisés.

TABLEAU I

Constituants de la solution aqueuse borée en % poids / Essais	B_2O_3 théorique	eau	acide borique	pentaborate de soude	Borax	B_2O_3	NeoBor	Mono-éthanol-amine	Diétha-nolamine	diéthylène triamine	lessive de soude 30 % pds	glycérine	pH
1	34	25	35	25	0	0	0	15	0	0	0	0	7,7
2	35	16	62	0	0	0	0	22	0	0	0	0	8
3	34	19	60	0	0	0	0	16	0	0	5	0	7,4
4	35	18	56	0	10	0	0	16	0	0	0	0	7,3
5	35	20	57	0	0	0	7	16	0	0	0	0	7,25
6	43	28	0	0		43	0	20	0	0	9	0	7,45
7	40,5	0	72	0		0	0	20	0	0	8	0	7,50
8	35,5	18	57	0	9	0	0	16	0	0	0	0	7,17
9	34,4	17,6	55,3	0	9,2	34,4	0	15	0	0	2,9	0	7,20
10	35,8	20	57	0	0	0	0	16	0	0	0	0	7,25
11	34,7	4	62	0	0	0	0	0	34	0	0	0	7,25
12	34,9	25	62	0	0	0	0	0	0	13	0	0	7,06
13	35	41,5	0	0	0	35	0	15,5	0	0	8	0	7,60
14	41,3	11,5	42	30	0	0	0	16,5	0	0	0	0	7,18
15	16,9	0	30	0	0	0	0	0	0	0	30	40	7,15
16	34,4	0	61,2	0	0	0	0	15,3	0	0	8,1	0	7,5

Les solutions obtenues selon les essais 1 à 16 sont toutes parfaitement limpides.

On observe aucune cristallisation après plusieurs jours de stockage à des températures variant de - 5 °C à + 60 °C. Ces solutions aqueuses borées sont donc remarquablement stables au stockage.

EXEMPLE II : CARACTÉRISATION DES SOLUTIONS SELON LES ESSAIS 1 À 16 ET ADJUVANTATION DE COLLE AMYLACÉE À L'AIDE DESDITES SOLUTIONS

II.1 Protocole général de préparation de colle amylacée

Formulation Steinhall DF

Primaire

Eau (1 > 35 °C)	600 g
Antimousse Nopco 8034E	1,5 g
Amidon de blé réticulé (H = 13,2 %) (primaire)	50,8 g
Soude	6 g complétés à 30 g

→ Agitation 20 mn - vitesse : 2200 Tour par Minute (TPM) dans une turbine défloculeuse (Ø = 8 cm avec 2 x 8 dents).

Secondaire

Eau (t = 20 °C)	600 g
Amidon de blé réticulé (secondaire)	300 g
Produit boraxé	X g
Eau	Y g

(X + Y = 24 g)

→ Agitation 15 mn - vitesse : 2200 TPM

Viscosité Lory = 25 - 26 sec.

II.2 Adjuvantation de colle amylacée avec l'essai 9

Le pourcentage réfractomètre de l'essai 9 est égal à 51,6 %.

* Formulation SteinHall DF (idem II.1) :

- X : 4 g

- Y : 20 g

II.2.1 Après addition de l'essai on constate :

* une augmentation viscosité immédiate,

* et une apparition du VORTEX, 60 secondes après addition de l'essai 9, ce qui n'est pas le cas pour des produits borés en poudre (gélification de la colle en surface amidon / borate).

a) Mesures de viscosité

a.1 Viscosité LORY η_L

Temps d'agitation après addition essai 9 dans la colle (mn)	η_L (s)
10	79
15	48

a.2. Viscosité Brookfield η_B

Régime d'agitation Rd/mn (RPM)	η_B (m.Pa.s)
5	2 100
10	1 575
20	1 225
50	890
100	685

II.2.2 Addition eau en fin de préparation :

successivement

Quantités d'eau ajoutées successivement (g)	η_L (s)
40	40
40	30

II.2.3 Caractéristiques colle

pH : 11,8

Température de gélatinisation : 52 °C.

Concentration commerciale : 21,6 % (amidon Iaire et IIaire)

Stabilité en étuve à 35 °C :

	η_L	η_B à 20 RPM
Après 24 h	30 sec.	610 mPa.S
Après 48 h	25 sec.	480 mPa.S

L'utilisation de l'essai 9 dans une formulation Steinhall DF, en remplacement du borax poudre, poids à poids, permet d'obtenir une préparation de caractéristiques comparables. A noter l'obtention pour une viscosité par écoulement du même ordre de grandeur (Lory et Steinhall), d'une viscosité Brookfield légèrement plus élevée par utilisation de l'essai 9.

II.3. Evaluation d'autres échantillons (1, 2, 13, 16) d'adjuvants liquides borés selon l'invention.

On utilise le protocole de préparation de II.1

Le tableau II ci-dessous donne les conditions expérimentales et les résultats obtenus.

TABLEAU II(1)

Référence échantillon	Borax poudre	essai 1	essai 2	essai 13	essai 16
Teneur B_2O_3 en %	36,47	34,45	34,90	35,00	34,30
pH	-	7,70	8,00	7,60	7,50
Stabilité	Poudre cristallisée	B	B	B	B
Viscosité à 20 RPM	-	260	840	120	150
% Réfracomètre	-	55,60	61,80	53,20	54,10
X g	4	4	4	4	4
Eau après addition Borax (Yg)	20	20	20	20	20
Après addition Borax					
Lory après 10 mn	-	59	64	-	82
Lory après 15 mn	37	44	45	43	49
Température en °C	33	33	34	34	33
Viscosité Brookfield (5-10-20-50-100 RPM)	1450 -1130 900 680 - 550	1820-1430 1170 890-700	1980-1580 1250 930-740	1960-1350 1090 810-670	2010-1650 1300 950-735
Addition eau en fin de préparation	20 37	20 43	20 38	40 34	40 42
(1) Lory en sec :	20 32	20 35	20 32	40 27	- -
eau ajoutée (g) → η_L	20 30	20 30	20 27	- -	40 31
	20 26	20 27	20 -	- -	- -
Eau totale rajoutée en fin de préparation	80	80	80	80	80
Viscosité Brookfield (5-10-20-50-100 RPM) (1)	890-740 620 480-390	1040-840 680 510-410	1090-860 700 540-440	920-780 650 510-470	1300-1000 800 600-470

TABLEAU II(2)

Référence échantillon	Borax poudre	essai 1	essai 2	essai 13	Essai 16
Rapport $\frac{\eta_B \text{ à } 5 \text{ RPM}}{100} / \frac{\eta_B \text{ à } 10 \text{ RPM}}{100}$	2,28 / 1,90	2,54 / 2,05	2,48/1,95	2,19/1,86	2,76/2,13
Rapport $\frac{20 \text{ RPM}}{Lory}$	23,80	25,20	25,90	24,10	25,80
Température de gélatinisation en °C	51	53	53	51	52
pH	11,80	11,80	11,40	11,60	11,70

TABLEAU II(3)

Référence échantillon	Borax poudre	essai 1	essai 2	essai 13	essai 16
Concentration commerciale (en %) en amidon total	21,40	21,40	21,40	21,40	21,40
Stabilité en étuve à 35 °C					
Lory /RPM après 24 h (2)	29 | 520	28 | 510	26 | 480	44 |	28 | 560
48 h	-	22 | 370	-	-	-
3 jours	-	19 | 310	-	-	-
4 jours	-	17 | 270	-	33 | 570	20 | 320
6 jours	-	-	-	-	-
Différence de viscosité entre (1) et (2)	100	170	220	80	240

Commentaires des résultats :

Le fait de remplacer, dans des formulations Steinhall, le borax poudre par des produits boraxés sous forme liquide se traduit par une brusque augmentation de la viscosité dès l'addition du produit boraxé, ainsi que par une apparition du Vortex plus rapide.

EXEMPLE III : PRÉPARATION COLLES AMYLACÉES AVEC UN ADJUVANT LIQUIDE BORÉ COMPRENANT UN BIOCIDE.

III.1. Préparation de la formule de colle

. Eau 40 °C . . . . . 400 g
. Amidon primaire . . . . . 35 g
. Lessive de soude à 30,5 % . . . . 150 g
. Eau froide . . . . . 205 g
. Amidon secondaire . . . . . 200 g
. Adjuvant liquide de l'essai 2 . . . 2 g

. Biocide . . . . . Z % par rapport
à l'ensemble des constituants de la colle

Le biocide est :

l'**ACTICIDE SPX** commercialisé par THOR (B1)

L'**ACTICIDE RS** commercialisé par THOR (B2)

le **FORMOL à 30 %** (B3)

ou l'**ACTICIDE B 20** commercialisé par THOR (B4).

III. 2 Stabilité microbiologique avec ou sans inoculation

L'inoculum utilisé comprend :

SOUCHES BACTERIENNES

Pseudomonas aeruginosa

Pseudomonas stutzeri

Pseudomonas putida

Pseudomonas luteus

Enterobacter aerogenes

Alcaligenes faecalis

Aeromonas hydrophila

Cellulomonas flafigena

Arthrobacter nicotianae

Escherichia coli

Proteus vulgaris

Corynebacterium ammoniagenes

SOUCHES FONGIQUES

Aspergillus oryzae

Penicillium ochrochloron

Geotrichum candidum

Stockage des échantillons à 35 °C.

Les résultats sont donnés dans le tableau III ci-après

TABLEAU III

	Présence germe				
	sans inoculation				inoculation
	1 j	2 j	3 j	5 j	1 j
Témoin négatif	0	0	++	+++	++++
B_1 Z = 0,01 %	0	0	0	0	0
B_2 Z = 0,02 %	0	0	0	0	0
B_3 Z = 0,01 %	0	0	0	0	0
B_4 Z = 0,01 %	0	0	0	0	0

REVENDICATIONS

1 - Solution aqueuse borée comprenant au moins un composé aminé, de préférence aminohydroxylé et/ou alkylaminé et/ou arylaminé et/ou un composé polyhydroxylé organique,

caractérisée :

- en ce qu'elle comprend :
  - * une quantité théorique de B_2O_3, comprise entre 25 et 55, de préférence entre 25 et 45 et plus préférentiellement encore entre 32 et 38 % en poids
  - * au moins un complexe solubilisé entre au moins un produit boré et le composé aminé, de préférence aminohydroxylé et/ou alkylaminé et/ou arylaminé et/ou un composé polyhydroxylé organique,
  - * et éventuellement au moins un biocide et/ou un anti-mousse et/ou un tensio-actif anionique ou non ionique,
- en ce qu'elle est obtenue à partir d'au moins un soluté boré initial formé par un mélange :
  - . d'au moins un borate
  - . d'acide borique et/ou de B_2O_3 ,
  - . et éventuellement d'au moins une base forte,
- et en ce que son pH est compris entre 6 et 9, de préférence entre 7 et 8.

2 - Solution selon la revendication 1 caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un agent augmentant la mouillabilité de la solution, sélectionné de préférence parmi les composés suivants : méthanol ou 2-éthyl-hexylsulfate et leurs mélanges.

3 - Utilisation d'une solution aqueuse borée, notamment selon la revendication 1 ou 2, pour l'adjuvantation de colle amylacée, ladite solution comportant au moins un composé aminé, de préférence aminohydroxylé et/ou alkylaminé et/ou un composé polyhydroxylé organique, caractérisée :

en ce qu'elle comprend une quantité théorique initiale de B_2O_3 comprise entre 25 et 55, de préférence entre 25 et 45 et plus préférentiellement encore entre 32 et 38 % en poids,

et au moins un complexe solubilisé entre au moins un produit boré et le composé aminé, de préférence aminohydroxylé et/ou alkylaminé et/ou arylaminé et/ou un composé polyhydroxylé organique,

et en ce que son pH est compris entre 6 et 9, de préférence entre 7 et 8.

4 - Utilisation selon la revendication 3, caractérisée en ce que le composé aminohydroxylé est choisi parmi les produits suivants : monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine et leurs mélanges,

le composé aminé est choisi parmi les produits suivants : hydrazine, diéthylènetriamine, éthylènediamine et leurs mélanges et le composé polyhydroxylé est choisi parmi les produits suivants : glycérine, glucose, sorbitol et leurs mélanges.

5 - Utilisation selon les revendication 3 ou 4, caractérisée en ce que la solution comporte au moins initialement une base forte minérale et/ou organique, de préférence hydroxylique, et plus préférentiellement encore choisie parmi les produits suivants : NaOH, KOH, LiOH et leurs mélanges.

6 - Utilisation selon l'une quelconque des revendications 3 à 5, caractérisée en ce que le produit boré est sélectionné dans la liste suivante : anhydrides boriques, acides boriques, borates et leurs mélanges,

les composés préférés étant les suivants : $B_4O_7\ Na_2$, 10 H_2O (Borax) ; $B_4O_7Na_2$, $5H_2O$ (Borax pentahydraté) ; $B_4O_7Na_2$ (Borax anhydre) ; $B(OH)_3$ (acide borique), B_2O_3 (anhydride borique) ; $B_{10}0_{18}Na_2$, $10H_20$ (pentaborate de sodium) ; BO_2 Na, $4H_20$ (métaborate de sodium) ; $B_{10}\ O_{18}K_2$, 8 H_2O (pentaborate de potassium) ; $B_40_7K_2$, 4 H_2O (tétraborate de potassium) ; $B_4O_7(NH_4^+)_2$, 4 H_2O (pentaborate d'ammonium) et leurs mélanges ;

l'association d'acide borique avec de la soude pour l'initialisation de pentaborate de sodium étant particulièrement préférée.

7 - Utilisation selon l'une quelconque des revendications 3 à 6, caractérisé en ce que la solution comporte au moins un additif choisi parmi :

les anti-mousses, les biocides, les agents augmentant la résistance à l'humidité, les colorants, les tensioactifs ioniques ou non ioniques et leurs mélanges.

8 - Utilisation selon l'une quelconque des revendications 3 à 7 caractérisée en ce que la solution a la composition suivante :

- acide borique (à 56,3 % poids de B_2O_3 et 43,7 % poids d'eau) . . . . . 0 - 80 % poids.
- pentaborate de sodium . . . . . 0 - 35 % poids.
- borate(s) alcalin(s) . . . . . 0 - 20 % poids.
- B_2O_3 . . . . . 0 - 50 % poids.
- NaOH (30 % poids) . . . . . 0 - 50 % poids.
- hydroxylamine, amine, hydrazine . . . . . 0 - 40 % poids.
- Composé polyhydroxylique organique . . . . . 0 - 50 % poids.
- Antimousse et/ou biocide et/ou tensioactif . . . 0 - 20 % poids.

9 - Procédé de préparation de la solution selon la revendication 1 ou 2 de la solution mise en oeuvre dans l'utilisation selon l'une quelconque des revendications 3 à 7, caractérisé en ce que l'on réalise une solubilisation dans l'eau, sous agitation, des solutés définis dans l'une quelconque des revendications 1 à 7, à une température comprise entre 20 °C et 55 °C,

le composé aminé, de préférence aminohydroxylé ou alkylaminé, et/ou le composé polyhydroxylé organique et le cas échéant la base forte, étant incorporés avantageusement avant malaxage dans l'eau des produits borés.

10 - Colle amylacée adjuvantée à l'aide de la solution selon la revendication 1 ou 2 et/ou de la solution mise en oeuvre dans l'utilisation selon l'une quelconque des revendications 3 à 7.

11 - Utilisation de la solution selon la revendication 1 et/ou 2, et/ou de la solution mise en oeuvre dans l'utilisation selon l'une quelconque des revendications 3 à 7 :

* pour la décontamination de produits radioactifs,
* dans des produits lustrants et cirants,
* ou dans des compositions biocides.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte nal Application No
PCT/FR 96/00292

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C09J103/02 C07F5/04

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 C09J C07F

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.
Y	DE,A,24 01 554 (BASF AG) 24 July 1975 see page 4, line 38 - page 5, line 3 see page 3, line 34 - line 38 see page 6, line 9 - line 10 see page 6, line 24 - line 31 see page 7 - page 8; table ---	1,3,4, 6-11
Y	EP,A,0 326 247 (CERESTAR HOLDING BV) 2 August 1989 cited in the application see abstract see page 3, line 10 - line 22 see page 3, line 40 - line 45 see claims --- -/--	1,3,4, 6-11

[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
23 May 1996	10.06.96

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	Mazet, J-F

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intr onal Application No
PCT/FR 96/00292

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,A,3 228 781 (W. HALPERT) 11 January 1966 see column 5, line 74 see figure	3,10
A	BE,A,842 649 (V. ANGER) 6 December 1976	
A	US,A,4 332 609 (OTT) 1 June 1982 cited in the application	

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte nal Application No
PCT/FR 96/00292

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE-A-2401554	24-07-75	NONE		
EP-A-326247	02-08-89	AU-B-	2841589	13-07-89
		CA-A-	1312327	05-01-93
		US-A-	4941921	17-07-90
US-A-3228781	11-01-66	NONE		
BE-A-842649	06-12-76	AT-A-	340874	10-01-78
		AU-B-	1464876	08-12-77
		CA-A-	1082230	22-07-80
		CH-A-	601106	30-06-78
		DE-A-	2625254	16-12-76
		FR-A-	2313391	31-12-76
		GB-A-	1522416	23-08-78
		JP-A-	51146404	16-12-76
		NL-A-	7606065	08-12-76
		SE-A-	7606358	07-12-76
US-A-4332609	01-06-82	NONE		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der : Internationale No
PCT/FR 96/00292

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C09J103/02 C07F5/04

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 C09J C07F

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
Y	DE,A,24 01 554 (BASF AG) 24 Juillet 1975 voir page 4, ligne 38 - page 5, ligne 3 voir page 3, ligne 34 - ligne 38 voir page 6, ligne 9 - ligne 10 voir page 6, ligne 24 - ligne 31 voir page 7 - page 8; tableau ---	1,3,4, 6-11
Y	EP,A,0 326 247 (CERESTAR HOLDING BV) 2 Août 1989 cité dans la demande voir abrégé voir page 3, ligne 10 - ligne 22 voir page 3, ligne 40 - ligne 45 voir revendications --- -/--	1,3,4, 6-11

[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'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	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
23 Mai 1996	10.06.96

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	Mazet, J-F

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

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den Internationale No
PCT/FR 96/00292

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US,A,3 228 781 (W. HALPERT) 11 Janvier 1966 voir colonne 5, ligne 74 voir figure ---	3,10
A	BE,A,842 649 (V. ANGER) 6 Décembre 1976 ---	
A	US,A,4 332 609 (OTT) 1 Juin 1982 cité dans la demande -----	

1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Der. Internationale No
PCT/FR 96/00292

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
DE-A-2401554	24-07-75	AUCUN		
EP-A-326247	02-08-89	AU-B-	2841589	13-07-89
		CA-A-	1312327	05-01-93
		US-A-	4941921	17-07-90
US-A-3228781	11-01-66	AUCUN		
BE-A-842649	06-12-76	AT-A-	340874	10-01-78
		AU-B-	1464876	08-12-77
		CA-A-	1082230	22-07-80
		CH-A-	601106	30-06-78
		DE-A-	2625254	16-12-76
		FR-A-	2313391	31-12-76
		GB-A-	1522416	23-08-78
		JP-A-	51146404	16-12-76
		NL-A-	7606065	08-12-76
		SE-A-	7606358	07-12-76
US-A-4332609	01-06-82	AUCUN		