

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
3 juin 2010 (03.06.2010)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2010/061146 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C11D 3/00 (2006.01) C11D 7/34 (2006.01)
C11D 3/34 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2009/052321

(22) Date de dépôt international :
27 novembre 2009 (27.11.2009)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
FR 08.58129 28 novembre 2008 (28.11.2008) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
ARKEMA FRANCE [FR/FR]; 420, rue d'Estienne
d'Orves, F-92700 Colombes (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
LAFFITTE, Jean-Alex [FR/FR]; 26, Boulevard des
Pyrénées, F-64000 Pau (FR). MONGUILLON, Bernard
[FR/FR]; 10 Rue du pic d'Anie, F-64150 Mourenx (FR).

(74) Mandataire : PRAS, Jean-Louis; Arkema France, 420,
rue Estienne d'Orves, F-92705 Colombes Cedex (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,

AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasienn (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un
brevet (règle 4.17.ii)

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))



WO 2010/061146 A1

(54) Title : USE OF ALKANE SULPHONIC ACID FOR RUST REMOVAL

(54) Titre : UTILISATION D'ACIDE ALCANE SULFONIQUE POUR ELIMINATION DE LA ROUILLE

(57) Abstract : The present invention relates to the use of at least one alkane sulphonic acid, with formula R-SO₃H, where R represents a saturated, linear or branched hydrocarbon chain, comprising 1 to 4 atoms of carbon for removing rust from all types of surface, in particular from metal surfaces, specifically iron, steel and others. The invention also relates to a method for cleaning rust from all types of surfaces using at least one alkane sulphonic acid.

(57) Abrégé : La présente invention concerne l'utilisation d'au moins un acide alcane- sulfonique de formule R-SO₃H, où R représente une chaîne hydrocarbonée saturée, linéaire ou ramifiée, comportant de 1 à 4 atomes de carbone pour l'élimination de la rouille, sur tous types de surfaces, et notamment les surfaces métalliques, en particulier en fer, acier et autres. L'invention concerne également un procédé de nettoyage de la rouille sur tous types de surfaces à l'aide d'au moins un acide alcane-sulfonique.

Utilisation d'acide alcane sulfonique pour élimination de la rouille

5 **[0001]** La présente invention concerne le domaine du nettoyage de la rouille sur tous types de surfaces, et notamment les surfaces métalliques, en particulier en fer, acier et autres. Plus particulièrement, l'invention concerne l'utilisation d'acide alcane sulfonique pour éliminer la rouille et les taches de rouille sur tous types de surfaces, métalliques ou non, et en particulier la rouille présente sur les plaques métalliques, câbles, tubes,
10 tuyaux, barres, poutres et autres.

[0002] L'invention concerne également un procédé d'élimination de rouille ou de taches de rouille présente sur lesdites surfaces, notamment métalliques, en d'autres termes un procédé de nettoyage ou de remise à nu de surfaces recouvertes en totalité ou partie par de la rouille.

15 **[0003]** Le fer, et plus particulièrement l'acier, est aujourd'hui très largement utilisé dans de nombreuses industries, sous forme de câbles en particulier pour la construction, de câbles électriques, sous forme de plaques, tubes, mâts, boulons, écrous, clous, ressorts, dans l'industrie de la construction (barres, poutres et poutrelles, et autres), des transports (automobiles, trains, avions, bateaux, etc.), ou encore sous forme de tubes,
20 tuyaux, et autres pour le transport de fluides, tels que les liquides (eau, eaux usées, eaux pluviales, égouts, pétrole) ou de gaz (gaz naturel entre autres), emballages (fûts, bidons, boîtes, et autres), ustensiles, outils, mobilier métallique.

[0004] Sous l'action de l'oxygène de l'air et de l'humidité ambiante, de l'air marin, le fer, et les matériaux en contenant comme les aciers, subissent une oxydation naturelle,
25 conduisant à la formation de rouille en surface. Il est souvent nécessaire d'éliminer cette couche de rouille (on parle alors de « remise à nu »), non seulement pour des raisons esthétiques, mais aussi et surtout pour disposer de surfaces propres et nettoyées, en vue de leur assemblage (soudures, collage, etc.), pour permettre leur revêtement par diverses couches de protection (passivation, peinture, etc.), ou pour
30 toute autre utilisation de ces matériaux.

[0005] La rouille formée à la surface des métaux peut également se déposer par contact sur d'autres surfaces non métalliques, provoquant ainsi des taches de rouille non désirables sur ces surfaces non métalliques.

[0006] Afin d'éliminer la rouille présente sur des surfaces métalliques, voire non métalliques, diverses formulations à base d'acide sont utilisées aujourd'hui.

[0007] L'acide le plus communément utilisé dans cette application est l'acide phosphorique dont les rejets phosphates représentent un gros problème pour l'environnement. En effet, l'utilisation de l'acide phosphorique est aujourd'hui contestée, du fait des rejets de type phosphates qu'il engendre.

[0008] De même, l'acide sulfamique dont les rejets sont également considérés nocifs pour l'environnement, en particulier pour les organismes aquatiques, n'est pas un acide pouvant être largement utilisé sur le plan industriel pour éliminer la rouille.

[0009] L'acide nitrique est également utilisé pour éliminer la rouille des métaux. Toutefois, outre son fort pouvoir « acide », l'acide nitrique est un puissant oxydant, et de ce fait n'est que très rarement utilisé en larges quantités, en particulier pour des raisons évidentes de sécurité des utilisateurs. En outre l'acide nitrique est classé toxique dans le « Federal Caustic Poison Act », même sous forme diluée, pour toutes solutions à des concentrations supérieures à au moins 5%.

[0010] L'acide chlorhydrique (également dénommé acide muriatique) est utilisé pour éliminer la rouille, mais les vapeurs et dégagées sont irritantes et toxiques pour l'utilisateur.

[0011] Il a été également envisagé d'utiliser des acides organiques, tels que par exemple les acides acétique, citrique, oxalique, glycolique, lactique, formique, etc. Cependant leur acidité étant plus faible que les acides minéraux précités, leur efficacité est moindre, souvent non satisfaisante et nécessite l'utilisation de plus grandes quantités de produits. De plus certains sont classés nocifs comme l'acide oxalique et glycolique.

[0012] En outre, certains acides se présentent sous forme solide, ce qui conduit à des difficultés de manutention (poudres pulvérulentes), et de formulation.

[0013] Il reste donc un besoin pour des produits permettant de s'affranchir des inconvénients précédemment listés, en particulier des acides permettant d'éliminer efficacement la rouille tout en préservant l'environnement, qui soient conformes aux

normes environnementales en vigueur, et qui ne présentent pas les inconvénients liés au pouvoir oxydant de l'acide nitrique, ni aux dégagements gazeux irritants liés à l'utilisation de l'acide chlorhydrique.

5 **[0014]** Ainsi, un premier objectif de la présente invention consiste à proposer une alternative efficace à l'utilisation des acides précités, notamment de l'acide phosphorique, chlorhydrique, nitrique pour éliminer la rouille, notamment la rouille présente sur tous types de surfaces, en particulier sur les surfaces métalliques, de tout type d'articles, tels que plaques métalliques, câbles, tubes, tuyaux, et autres.

10 **[0015]** Un autre objectif de la présente invention consiste à proposer une alternative efficace aux acides couramment utilisés dans cette application tout en évitant des rejets et des effluents néfastes à l'environnement.

[0016] D'autres objectifs et avantages apparaîtront au cours de la description de la présente invention qui suit. Ces objectifs sont atteints en totalité ou en partie grâce à la présente invention.

15 **[0017]** En effet, la demanderesse a maintenant découvert que l'utilisation d'acides alcanes sulfoniques permettent d'éliminer la rouille et les taches de rouille sur tous types de surfaces, et ceci de manière efficace, sans présenter les inconvénients précités, en particulier les inconvénients sur l'environnement, les inconvénients liés aux dégagements gazeux et autres, comme cela va être décrit maintenant.

20 **[0018]** Il a ainsi été découvert qu'il est possible d'éliminer efficacement la rouille en utilisant une formulation à base d'au moins un acide alcane-sulfonique.

[0019] Les formulations à base d'au moins un acide alcane-sulfonique présentent notamment une efficacité améliorée par rapport à l'acide phosphorique utilisé habituellement pour l'élimination de la rouille.

25 **[0020]** En outre l'utilisation d'acide(s) alcane-sulfonique est moins nocive pour l'environnement, comparativement aux rejets de phosphates inhérents à l'utilisation d'acide phosphorique.

30 **[0021]** Ainsi, selon un premier objet, l'invention concerne l'utilisation d'au moins un acide alcane-sulfonique pour l'élimination de la rouille qui peut être présente sur tout type de surfaces, notamment métalliques, et notamment sur les surfaces de plaques, câbles, tubes, tuyaux, et autres.

[0022] Ainsi, l'utilisation selon l'invention propose une alternative efficace et conforme aux règles environnementales à l'utilisation d'acide phosphorique utilisé habituellement dans ces conditions.

5 **[0023]** Plus spécifiquement, la présente invention propose un produit de remplacement de l'acide phosphorique pour le nettoyage des surfaces métalliques, en particulier pour l'élimination de la rouille, ledit produit de remplacement étant biodégradable, moins toxique pour l'environnement, plus efficace et pouvant être utilisé en quantités moins importantes, tout en assurant une efficacité comparable, voire supérieure.

10 **[0024]** Au sens de la présente invention, on entend par « rouille », le produit de corrosion par l'oxygène et par l'eau, du fer et des métaux contenant du fer, notamment les aciers. Ces produits de corrosion sont en particulier les oxydes et hydroxydes de fer (II), les oxydes et hydroxydes de fer (III), éventuellement sous forme d'hydrates, et par exemple Fe_2O_3 , $\text{FeO}(\text{OH})$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$.

15 **[0025]** Dans la présente invention, on entend par acide alcane-sulfonique préférentiellement les acides alcane-sulfoniques de formule $\text{R-SO}_3\text{H}$, où R représente une chaîne hydrocarbonée saturée, linéaire ou ramifiée, comportant de 1 à 4 atomes de carbone.

20 **[0026]** Les acides alcane-sulfoniques utilisables dans le cadre de la présente invention sont de préférence choisis parmi l'acide méthane-sulfonique, l'acide éthane-sulfonique, l'acide n-propane-sulfonique, l'acide *iso*-propane-sulfonique, l'acide n-butane-sulfonique, l'acide *iso*-butane-sulfonique, l'acide *sec*-butane-sulfonique, l'acide *tert*-butane-sulfonique, et les mélanges de deux ou plusieurs d'entre eux en toutes proportions.

25 **[0027]** Selon un mode de réalisation préféré, l'acide alcane-sulfonique utilisé dans le cadre de la présente invention est l'acide méthane-sulfonique ou l'acide éthane-sulfonique, de manière tout à fait préférée l'acide utilisé est l'acide méthane-sulfonique.

30 **[0028]** Ainsi, l'utilisation selon la présente invention met en œuvre au moins un acide alcane-sulfonique choisi parmi les acides alcane-sulfoniques à chaîne linéaire ou ramifiée comportant de 1 à 4 atomes de carbone, et de préférence au moins de l'acide méthane-sulfonique (AMS).

[0029] Tout type de formulation comprenant au moins un acide alcane-sulfonique peut convenir, le ou les acide(s) alcane-sulfonique(s) pouvant être utilisé(s) sous forme pure

ou sous forme diluée à l'aide de divers composants, comme indiqué plus loin. En règle générale, la formulation comprend de 0,01% à 100 % en poids d'acide alcane-sulfonique, plus généralement de 0,05 % à 90 % en poids, en particulier de 0,5 % à 75 % en poids d'acide alcane-sulfonique, par rapport au poids total de ladite formulation.

[0030] La concentration en acide(s) alcane-sulfonique(s) dans la formulation dépend de nombreux facteurs, parmi lesquels on peut citer la quantité de rouille ou de taches de rouille à nettoyer, la nature et la forme de la surface à nettoyer, la température à laquelle est appliquée la formulation, et autres. L'homme du métier saura adapter la concentration en acide dans la formulation sans efforts excessifs.

[0031] On préfère les solutions concentrées, par exemple de 60% à 100%, de préférence environ 70% à 100% en poids d'acide alcane-sulfonique, par rapport au poids total de ladite formulation, lorsque l'on souhaite enlever des quantités importantes de rouille, notamment à la surface des métaux, ou à la surface de matériaux peu sensibles aux attaques acides. On préfère des solutions moins concentrées de 0,01% à 60%, de préférence de 0,05% à 50% pour des quantités plus faible de rouille à éliminer, ou pour le nettoyage de taches de rouille sur des surfaces, notamment non métalliques, sensibles aux attaques acides.

[0032] La formulation est par exemple une formulation aqueuse, organique, ou encore hydro-organique, qui peut être préparée sous forme de mélange concentré, concentré pouvant être dilué par l'utilisateur final. En variante, la formulation peut également être une formulation prête à l'emploi, c'est-à-dire qu'elle ne nécessite pas d'être diluée.

[0033] On peut par exemple utiliser de l'acide méthane-sulfonique en solution aqueuse commercialisé par la société Arkema sous la dénomination Scaleva[®], ou encore sous la dénomination Lutropur[®] commercialisé par la société B.A.S.F., prête à l'emploi ou diluée à l'eau dans les proportions indiquées ci-dessus.

[0034] Outre le ou les acides alcane-sulfoniques, la formulation utilisée dans la présente invention peut éventuellement comprendre un ou plusieurs additifs, tels que ceux choisis parmi :

- solvants, agents hydrotropes ou solubilisants (par exemple alcools, esters, cétones, amides, et autres),

- biocides, désinfectants (acide bromo-acétique, acide peracétique, eau oxygénée, et autres),
- agents rhéologiques ou de texture ou épaississants ou gélifiants (sucres, polysaccharides, alginates, silice, silice amorphe, gommes et autres),
- 5 • acides organiques ou minéraux (par exemple sulfurique, phosphorique, nitrique, sulfamique, acétique, citrique, formique, lactique, glycolique, oxalique et autres),
- retardateurs de flamme,
- conservateurs,
- tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques ou amphotères (tels que
- 10 alcools et/ou amines éthoxylés, alkyl- et/ou aryl-sulfonates), émulsifiants, détergents, savons, et autres ;
- agents moussants, antimoussants,
- anti-gels (par exemple éthylèneglycol, propylèneglycol, et autres) ;
- colorants,
- 15 • parfums, agents odorants,

et autres additifs connus de l'homme du métier.

[0035] Selon une variante, la formulation est une formulation sous forme de gel. Il a en effet été observé que les formulations sous forme de gel d'acide(s) alcane-sulfonique(s) sont très efficaces pour l'élimination de rouille, non seulement en raison du gel lui-même qui permet une action plus longue du principe actif acide (le gel « adhère » plus

20 longuement sur les surfaces, par rapport à une formulation aqueuse), mais aussi présente un pouvoir nettoyant amélioré, par rapport à d'autres formulations-gels, par exemple des formulations sous forme de gel d'acide phosphorique.

[0036] Ainsi, selon un autre aspect, la présente invention concerne l'utilisation d'une

25 formulation sous forme de gel comprenant :

- de 0,01 % à 97% en poids, de préférence de 0,05 % à 75 % en poids et plus particulièrement de 0,5 % à 70 % en poids, d'au moins un acide alcane-sulfonique, de préférence l'acide méthane-sulfonique ;
- de 0,1 % à 30 % en poids, de préférence de 0,5 % à 15 % en poids et plus
- 30 particulièrement de 1 % à 10 % en poids, d'au moins un agent gélifiant ;
- de 0 à 30 % en poids, de préférence de 0,5 % à 15 % en poids, d'au moins un additif choisi parmi ceux cités ci-dessus ; et

- le complément à 100 % d'eau et/ou solvant organique.

[0037] Les agents gélifiants et les tensio-actifs utilisables dans les formulations sous forme de gel peuvent être de tout type. L'homme du métier saura, sans difficulté particulière et en s'inspirant des exemples qui suivent, choisir et adapter la nature des agents gélifiants et des tensio-actifs appropriés.

[0038] Selon un autre aspect, la présente invention concerne l'utilisation d'une formulation sous forme de gel moussant. Les gels moussants sont en effet tout particulièrement intéressants en raison du fait qu'ils produisent une mousse collante, autrement dit une mousse adhérente, aux surfaces rouillées, tout en requérant une consommation moindre de matière active acide nettoyante, et présentent l'avantage d'une meilleure rinçabilité, c'est-à-dire une élimination plus simple et plus efficace, tout en nécessitant une moins grande quantité d'eau.

[0039] Ainsi, la présente invention concerne l'utilisation d'une formulation sous forme de gel moussant comprenant :

- de 0,01 % à 97 % en poids, de préférence de 0,05 % à 75 % en poids et plus particulièrement de 0,5 % à 70 % en poids, d'au moins un acide alcane-sulfonique, de préférence d'acide méthane-sulfonique ;
- de 0,1 % à 30 % en poids, de préférence de 0,5 % à 15 % en poids et plus particulièrement de 1 % à 10 % en poids, d'au moins un agent moussant ;
- de 0 à 30 % en poids, de préférence de 0,5 % à 15 % en poids et plus particulièrement de 1 % à 10 % en poids, d'au moins un agent gélifiant ;
- de 0 à 30 % en poids, de préférence de 0,5 % à 15 % en poids, d'au moins un additif choisi parmi ceux cités ci-dessus, dont de préférence de 0 à 10% en poids, de préférence de 0,1 à 5% en poids, d'un agent solubilisant ou hydrotrope, et de 0 à 20 % en poids, de préférence de 0,5 % à 10 % en poids, d'au moins un tensioactif ; et
- le complément à 100 % d'eau et/ou solvant organique.

[0040] Selon le domaine et le mode d'application, la formulation peut être préparée sous forme de concentré, et avec une viscosité appropriée, puis diluée avant emploi jusqu'à obtenir l'efficacité attendue, quant à la viscosité et au pouvoir moussant.

[0041] Dans la formulation de gel moussant ci-dessus, l'agent moussant peut être choisi parmi les agents moussants couramment utilisés par l'homme du métier, et de préférence parmi les oxydes d'amines, comme par exemple :

- les oxydes de diméthylalkylamine, la chaîne alkyle étant une chaîne « grasse », contenant par exemple de 10 à 30 atomes de carbone, de préférence de 12 à 22 atomes de carbone, ;
- les oxydes d'amines éthoxylées ; et
- les mélanges de deux ou plusieurs d'entre elles.

[0042] L'utilisation d'au moins un oxyde d'amine éthoxylée, tel que, à titre non limitatif le Cecajel[®] OX100 de la société CECA, ou l'Aromox[®] T12 de la société Akzo seul ou association avec au moins un oxyde de diméthylalkylamine permet d'apporter de la stabilité au gel moussant.

[0043] Les agents moussants, et en particulier ceux décrits ci-dessus, forment généralement des gels lorsqu'ils sont mélangés à l'eau, c'est-à-dire qu'ils augmentent la viscosité de la formulation, sans qu'il soit nécessaire d'ajouter un agent gélifiant. Toutefois l'ajout d'un tel agent gélifiant n'est pas exclu de la présente invention.

[0044] Parmi les agents solubilisants ou hydrotropes utilisables dans les formulations selon l'invention, on peut citer, à titre d'exemple et de manière non limitative les xylène- ou cumène-sulfonates de sodium. De tels agents ne sont toutefois pas indispensables dans les formulations acides selon l'invention.

[0045] Une formulation aqueuse, organique ou hydro-organique, sous forme de solution, de gel ou encore sous forme de gel moussant, particulièrement préférée est une formulation comprenant de 0,01 % à 97 %, de préférence de 0,05% à 75 %, de préférence encore de 0,5 % à 70% en poids d'acide méthane-sulfonique.

[0046] Les formulations utilisées selon la présente invention, qu'elles soient sous forme liquides, de gels ou de gels moussants, concentrées ou diluées, peuvent être appliquées selon toute méthode connue de l'homme du métier, et en particulier sous pression, ou encore à l'aide d'un pistolet pulvérisateur.

[0047] Selon un autre aspect, la présente invention concerne un procédé d'élimination de rouille, présente par exemple sous forme de couche(s) ou simplement de tache(s) comprenant au moins une étape de mise en contact d'une quantité efficace d'au moins un acide alcane-sulfonique, comme défini précédemment, de préférence l'acide

méthane-sulfonique, avec la rouille à éliminer, par contact, immersion, aspersion, pulvérisation, application d'une couche plus ou moins épaisse, éventuellement à l'aide d'outils appropriés connus de l'homme du métier (pinceaux, brosses, spatules, et autres), ladite étape de mise en contact étant éventuellement suivie d'une ou plusieurs
5 étapes de rinçage et/ou de séchage.

[0048] La température à laquelle est effectué le procédé peut varier dans de grandes proportions et est généralement comprise entre -20°C et $+150^{\circ}\text{C}$, de préférence entre 0°C et 80°C , de préférence encore entre 10°C et 80°C . Selon un mode de réalisation préféré, la température d'utilisation est la température ambiante ou encore une
10 température comprise entre la température ambiante et environ 80°C . Il peut ainsi être envisagé de mettre en température l'acide alcane-sulfonique et la surface à traiter, cette température pouvant être identique ou différente, ou encore de mettre en température soit l'acide alcane-sulfonique, soit la surface à traiter.

[0049] On peut ainsi traiter en extérieur, des plaques d'acier rouillées à température
15 ambiante (par exemple 10°C) à l'aide d'une formulation d'acide(s) alcane-sulfonique(s) portée à 70°C , ou encore traiter des câbles métalliques à une température élevée (par exemple plus de 100°C) à l'aide d'une formulation d'acide(s) alcane-sulfonique(s) à température ambiante (par exemple 20°C). Il peut également être envisagé d'immerger totalement les surfaces à traiter dans une formulation d'acide(s) alcane-sulfonique(s)
20 portée par exemple à une température 'environ 60°C , par exemple pour éliminer des taches de rouilles présentes sur des textiles, enduits ou non, des films plastique, et autres.

[0050] Enfin, après l'étape de traitement(s), et de rinçage(s) éventuel(s), la surface nettoyée peut être, le cas échéant et si nécessaire, séchée, selon toute méthode connue
25 de l'homme du métier, par exemple à l'air, sous courant d'air plus ou moins chaud, en étuve, par chauffage (électrique, lampes chauffantes), essuyage (papiers ou textiles absorbants), et autres.

[0051] Comme indiqué précédemment, l'acide alcane-sulfonique est avantageusement mis en œuvre sous forme d'une formulation, par exemple formulation aqueuse,
30 organique ou hydro-organique, sous forme liquide, de gel ou de gel moussant, comme défini précédemment.

[0052] Dans le procédé de l'invention tel qu'il vient d'être décrit, on entend par quantité efficace une quantité permettant la dissolution de la rouille et d'élimination de toutes traces de rouille.

5 **[0053]** Cette quantité peut varier dans de grandes proportions, selon les surfaces à traiter et la quantité de rouille, de la température et de la pression de la formulation utilisée, de la durée souhaitée du procédé d'élimination, et autres.

[0054] Ainsi, la quantité d'acide sera avantageusement établie pour permettre une élimination totale de la rouille, tout en observant une quantité minimale d'acide(s), essentiellement pour des raisons économiques.

10 **[0055]** Le procédé d'élimination de rouille peut être réitérée une ou plusieurs fois selon la quantité de rouille à éliminer, et son degré d'incrustation.

[0056] La mise en contact d'une quantité efficace d'au moins un acide alcane-sulfonique est suivie d'un temps de réaction nécessaire à la dissolution de la rouille, des taches de rouille, ce temps de réaction pouvant varier de quelques secondes à
15 quelques heures, voire quelques jours, selon la température à laquelle est effectué le nettoyage, la pression d'application du ou des acide(s) alcane-sulfonique(s), la quantité de rouille à éliminer, son degré d'incrustation, ainsi que la nature de la surface à traiter.

[0057] Le traitement par au moins un acide alcane-sulfonique tel qu'il vient d'être défini peut éventuellement être accompagné et/ou suivi d'une ou plusieurs opérations
20 mécaniques (agitation, raclage, brossage, et autres), afin d'améliorer l'action chimique acide, si nécessaire.

[0058] Enfin, le traitement peut être suivi d'une ou plusieurs opérations de rinçage, par exemple à l'eau claire, solvant(s) ou mélange(s) eau/solvant(s).

[0059] Les acides alcane-sulfoniques, notamment l'acide méthane-sulfonique, se sont
25 montrés plus efficaces que l'acide phosphorique dans l'élimination de la rouille, et taches de rouille, ce qui permet d'utiliser des quantités d'acides moindres et plus respectueuses de l'environnement : les effluents (résidus, sels et autres) résultants d'un nettoyage à l'aide d'au moins un acide alcane-sulfonique sont biodégradables, contrairement à l'acide phosphorique couramment utilisé aujourd'hui qui génère des
30 phosphates, responsables entre autres des phénomènes d'eutrophisation des rivières, cours d'eau, et réserves d'eau, telles que lacs, marais, nappes phréatiques, etc.

[0060] Par ailleurs, aucun dégagement gazeux nauséabond ou irritant n'a pu être observé dans les conditions d'utilisation. En outre, les acides alcane-sulfoniques utilisés dans la présente invention présentent, par rapport aux acides aryl-sulfoniques, l'avantage de générer une plus faible demande en oxygène au niveau des stations de
5 traitements des effluents (Demande chimique en oxygène, DCO), et par conséquent permettre une plus forte concentration de rejets organiques dans lesdites stations.

[0061] La présente invention décrite ci-dessus montre qu'il est possible d'éliminer la rouille sur tous types de surfaces, de nettoyer les taches de rouilles présentes sur tous types de surfaces, qu'elles soient métalliques ou non métalliques, telles que polymères,
10 textiles, bois, et autres. À titre d'exemples non limitatifs, les surfaces sont choisies parmi les métaux (fer, aciers, cuivre, alliages, et autres), les polymères (plastiques, peintures, vernis, laques, etc.), bétons, ciments, carrelages, porcelaines, bois, papiers, cartons, textiles, verres, et autres.

[0062] Ainsi, les acides alcane-sulfoniques peuvent avantageusement être utilisés en
15 remplacement des acides couramment utilisés, pour l'élimination de la rouille et des taches de rouille dans un grand nombre de domaines d'application parmi lesquels on peut citer de manière non limitative les domaines de la construction (plaques, boulons, écrous, vis, clous, ressorts, barres, poutres, poutrelles, et autres), de la câblerie, par exemple câblerie électrique, des transports (automobiles, trains, avions, bateaux, etc.),
20 des transports de fluides, tels que eau, eaux usées, eaux pluviales, égouts, pétrole, ou de gaz, gaz naturel entre autres (tubes, tuyaux, et autres), des emballages (fûts, bidons, boîtes, et autres), ustensiles, outils, mobilier métallique, pour ne citer qu'un certain nombre d'entre eux.

[0063] Il doit être compris que l'utilisation selon la présente invention permet non
25 seulement le nettoyage de la rouille, mais aussi de manière concomitante, le nettoyage d'autre(s) type(s) de salissure(s) pouvant être présente sur les surfaces à traiter, en raison du caractère acide des acides alcane-sulfoniques utilisés.

[0064] Par exemple, les acides alcanes sulfoniques utilisés dans le cadre de la présente invention peuvent s'avérer efficaces pour nettoyer les câbles électriques en
30 cuivre souillés par divers oxydes métalliques, et en particulier des oxydes de cuivre, ou encore pour éliminer des salissures organiques (déjections et fientes animales), tartre, et autres.

[0065] La présente invention est maintenant illustrée au moyen des exemples qui suivent, sans présenter aucun caractère limitatif, et qui ne peuvent être par conséquent compris comme susceptibles de restreindre la portée de l'invention telle que revendiquée.

5

Exemple 1

[0066] Pour apprécier l'efficacité des acides alcane-sulfoniques dans l'élimination de la rouille, on a réalisé des tests de dissolution d'oxyde ferrique Fe_2O_3 (Aldrich 2008), sous forme de poudre (5 μm , pureté > 99 %), selon le protocole suivant :

10 **[0067]** Dans une bouteille, on ajoute 6 g d'oxyde de fer et 100 g d'une solution aqueuse d'acide méthane-sulfonique (Scaleva[®] commercialisé par Arkema) à diverses concentrations. Parallèlement on réalise des tests comparatifs avec 100 g d'une solution aqueuse d'acide phosphorique (Normapur, commercialisé par VWR), aux mêmes diverses concentrations.

15 **[0068]** La bouteille est fermée par un bouchon, puis placée dans un bain agité pendant 24 heures à 70°C.

[0069] La solution est ensuite refroidie, puis filtrée, sur un filtre membrane (Acrodisc[®] 25 mm de diamètre et 0.2 μm de porosité). Le filtrat est dosé par ICP (spectroscopie d'émission) pour évaluer la teneur en fer dans le filtrat. Plus la teneur en fer dans le
20 filtrat est importante, meilleure est l'efficacité de l'acide pour l'élimination de la rouille.

[0070] Les résultats sont présentés dans le Tableau 1 suivant :

-- Tableau 1 --

Acide	Concentration (% en poids dans l'eau)	Teneurs en Fe^{2+} (% en poids)
Scaleva [®]	1	0,004
Scaleva [®]	5	0,100
Scaleva [®]	10	0,400
Scaleva [®]	15	0,900
H_3PO_4	1	0,005
H_3PO_4	5	0,014
H_3PO_4	10	0,023
H_3PO_4	15	0,250

[0071] On constate que l'acide méthane sulfonique présente une efficacité supérieure à celle de l'acide phosphorique et notamment jusqu'à 17 fois supérieure pour des concentrations à 10% en poids dans l'eau.

5 **Exemple 2**

[0072] La grande efficacité d'acide alcane-sulfonique par rapport à l'acide phosphorique a été également observée et confirmée lors d'un test effectué sur un clou rouillé d'environ 2 cm de longueur et 0,1 cm de diamètre, immergé dans une solution aqueuse d'acide méthane-sulfonique à 10%, pendant deux heures, à température
10 ambiante.

[0073] Après rinçage à l'eau claire, le clou ne comporte plus aucune trace de rouille.

Revendications

- 5 1. Utilisation d'au moins un acide alcane-sulfonique de formule $R-SO_3H$, où R représente une chaîne hydrocarbonée saturée, linéaire ou ramifiée, comportant de 1 à 4 atomes de carbone pour l'élimination de la rouille.
- 10 2. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle l'acide alcane-sulfonique est choisi parmi l'acide méthane-sulfonique, l'acide éthane-sulfonique, l'acide n-propane-sulfonique, l'acide *iso*-propane-sulfonique, l'acide n-butane-sulfonique, l'acide *iso*-butane-sulfonique, l'acide *sec*-butane-sulfonique, l'acide *tert*-butane-sulfonique, et les mélanges de deux ou plusieurs d'entre eux en toutes proportions.
- 15 3. Utilisation selon la revendication 1 ou la revendication 2, dans laquelle l'acide alcane-sulfonique est l'acide méthane-sulfonique ou l'acide éthane-sulfonique, de préférence l'acide méthane-sulfonique.
- 20 4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle au moins un acide alcane-sulfonique est utilisé sous forme en formulation, la concentration en acide(s) alcane-sulfonique(s) étant comprise entre 0,1% et 100 %, plus généralement entre 0,5 % et 90 %, en particulier entre 0,5 % et 75 % en poids, par rapport au poids total de ladite formulation.
- 25 5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle au moins un acide alcane-sulfonique est présente dans une formulation aqueuse, organique, ou hydro-organique, concentrée, prête à l'emploi ou à diluer avant utilisation.

6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle au moins un acide alcane-sulfonique est utilisé en association avec un ou plusieurs additifs choisis parmi :
- solvants, agents hydrotropes ou solubilisants ou gélifiants (par exemple alcools, esters, cétones, amides, et autres),
 - biocides, désinfectants (acide bromo-acétique, acide peracétique, eau oxygénée, et autres),
 - agents rhéologiques ou de texture ou épaississants (sucres, polysaccharides, alginates, silice, silice amorphe, gommes, et autres),
 - acides organiques ou minéraux (par exemple sulfurique, phosphorique, nitrique, sulfamique, acétique, citrique, formique, lactique, glycolique, oxalique et autres),
 - retardateurs de flamme,
 - conservateurs,
 - tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques ou amphotères (tels que alcools et/ou amines éthoxylés, alkyl- et/ou aryl-sulfonates), émulsifiants, détergents, savons, et autres ;
 - agents moussants, antimoussants,
 - anti-gels (par exemple éthylèneglycol, propylèneglycol, et autres) ;
 - colorants,
 - parfums, agents odorants,
- et autres additifs connus de l'homme du métier.

7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle au moins un acide alcane-sulfonique est utilisé en formulation liquide, gel ou gel-moussant.

8. Procédé d'élimination de rouille, comprenant au moins une étape de mise en contact d'une quantité efficace d'au moins un acide alcane-sulfonique, de préférence l'acide méthane-sulfonique, avec la rouille à éliminer, par contact, immersion, aspersion, pulvérisation, application d'une couche plus ou moins épaisse, éventuellement à l'aide d'outils appropriés connus de l'homme du métier (pinceaux, brosses, spatules, et autres), ladite étape de mise en contact

étant éventuellement suivie d'une ou plusieurs étapes de rinçage et/ou de séchage.

- 5 **9.** Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'il est effectué à une température comprise entre -20°C et $+150^{\circ}\text{C}$, de préférence entre 0°C et 80°C , de préférence encore entre 10°C et 80°C , de préférence à température ambiante ou encore à une température comprise entre la température ambiante et environ 80°C .
- 10 **10.** Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 pour le nettoyage de rouille sur tous types de surfaces métalliques ou non, et notamment sur les métaux (fer, aciers, cuivre, alliages, et autres), bétons, ciments, carrelages, porcelaine, bois, papiers, cartons, textiles, plastiques, verres.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2009/052321

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C11D3/00 C11D3/34 C11D7/34

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)
C11D

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2007/203049 A1 (THOMSON ROD [CA]) 30 August 2007 (2007-08-30) paragraphs [0003], [0 16], [0 17], [0 26], [0 31], [0 33], [0 36]; claims 10, 15, 20, 21; examples 3, 4c; table 6 -----	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family 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

12 February 2010

Date of mailing of the international search report

19/02/2010

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Loiselet-Taisne, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2009/052321

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2007203049	A1	NONE	30-08-2007

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2009/052321

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
 INV. C11D3/00 C11D3/34 C11D7/34

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)
 C11D

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)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2007/203049 A1 (THOMSON ROD [CA]) 30 août 2007 (2007-08-30) alinéas [0003], [0 16], [0 17], [0 26], [0 31], [0 33], [0 36]; revendications 10, 15, 20, 21; exemples 3, 4c; tableau 6 -----	1-10

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	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
12 février 2010	19/02/2010

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, Fax: (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé <p style="text-align: center; font-weight: bold;">Loiselet-Taisne, S</p>
--	--

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2009/052321

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2007203049	A1	30-08-2007	AUCUN