

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 951 614**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **09 05162**

⑤1 Int Cl⁸ : **A 01 N 33/12** (2006.01), A 01 N 25/10

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 27.10.09.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 29.04.11 Bulletin 11/17.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : POLY BIO — FR.

⑦2 Inventeur(s) : DE LA BRUNIERE PATRICK et CAU-
PIN HENRI JEAN.

⑦3 Titulaire(s) : POLY BIO.

⑦4 Mandataire(s) : DE LA BRUNIERE PATRICK.

⑤4 **POUDRES INSOLUBLES ORGANIQUES OU MINÉRALES UTILISABLES EN DECONTAMINATION.**

⑤7 L'invention permet de produire des poudres organi-
ques ou minérales insolubles de granulométrie 5 à 500µ
comportant un sel d'ammonium quaternaire fixé en surface.

Telles qu'elles ou déposées sur textiles, ces poudres per-
mettent la décontamination bactérienne et virale, par filtra-
tion, de l'air ou de milieux aqueux pollués.

Les textiles imprégnés de poudres suivant l'invention
peuvent être utilisés dans la fabrication de masques respi-
ratoires, de vêtements de protection ou autres articles, parti-
culièrement en milieu hospitalier.

Ces poudres ont des propriétés biocides au moins deux
fois supérieures à celles du même ammonium quaternaire
employé seul.

FR 2 951 614 - A1



-1-

5

L'invention concerne des poudres de diverses natures traitées par un procédé de fixation de molécules comportant des ammonium quaternaires(AQ). Ces poudres peuvent être constituées de produits minéraux tels que, par exemple, Silice, Silicates naturels ou synthétiques, terres d'infusoire telles que Kieselghur ou Célite, Carbonates insolubles naturels ou synthétiques, Phosphates tricalciques, sans que cette liste soit limitative.

10

Elles doivent être insolubles dans l'eau et leur granulométrie doit être de préférence de 5 à 500 microns. Elles peuvent également être constituées de Polymères tels que : polyamide, polyoléfines, polyacrylates, polycarbonates, polystyrènes, thermoplastiques et thermodurcissables, sans que cette liste soit limitative. Ces polymères peuvent être obtenus en poudre soit par broyage, soit par polymérisation directe des monomères en phase aqueuse ou solvant suivant de nombreuses variantes connues. La granulométrie souhaitée est de préférence de 5 à 500 microns.

15

Les molécules comportant un ou plusieurs AQ sont connues pour posséder un pouvoir destructeur vis-à-vis de nombreuses bactéries ou virus. De ce fait, les dites molécules sont largement utilisées dans des formulations destinées à l'hygiène dans l'habitat, en milieu hospitalier ou autres. Etant solubles dans l'eau, elles doivent être utilisées à une certaine concentration pour être efficaces. Après utilisation, elles se retrouvent dans la phase aqueuse traitée ou sont éliminées et peuvent de ce fait créer une pollution durable.

20

A l'inverse, les poudres obtenues suivant l'invention retiennent à leur surface les AQ fixés par un procédé décrit ci après et ces AQ ne peuvent donc pas se retrouver dans l'environnement. Ces poudres peuvent servir à filtrer les milieux aqueux pour diminuer ou détruire les populations microbiennes ou être fixées sur un substrat textile. Les textiles ainsi traités peuvent servir à de nombreuses applications dans le domaine hospitalier : masques respiratoires, champs opératoires, blouses. Dans la vie quotidienne, masques et vêtements de protection, sous vêtements peuvent mettre en œuvre ces textiles traités. Ces tissus ou intissés imprégnés des dites poudres peuvent servir à la fabrication de filtres destinés à la purification de l'air ou de milieux aqueux.

25

Le brevet FR05/10070 du 3 oct 2005 décrit une technologie concernant les poudres de polyamide sur lesquelles par l'intermédiaire d'un diisocyanate, on fixe des AQ en utilisant les groupes -NH- des chaînes polyamidiques. Ceci limite le champ d'application de ce brevet aux polyamides et aux molécules d'AQ possédant un groupe fonctionnel -OH ou -NH₂ par ex, susceptible de réagir avec un isocyanate. De même le brevet EP0952168A de Toray Industries nous enseigne comment obtenir un copolymère greffé comportant des radicaux AQ. Cette technique nécessite la mise en œuvre d'au moins un monomère comportant un atome d'halogène et se trouve limitée plus généralement aux polymères thermoplastiques.

35

La présente invention a un caractère beaucoup plus général car elle peut mettre en œuvre tout type de molécules comportant des AQ et de nombreux types de poudres polymériques ou minérales.

40

DESCRIPTION DE L'INVENTION

45

Pour obtenir les poudres suivant l'invention, on utilise le principe de la réaction décrite dans le brevet Japonais JP7089907 du 04/04/1995 dont les droits n'ont pas été maintenus et qui se trouve donc maintenant dans le domaine public. Dans ce brevet, l'inventeur fait réagir un pyrophosphate ou un polyphosphate alcalin avec un chlorure ou un bromure d'AQ pour obtenir une poudre insoluble ayant des caractéristiques bactéricides.

-2-

- On a découvert qu'en effectuant cette réaction en présence d'une poudre du type décrit plus haut, dispersée en phase aqueuse, on obtient sur la surface de la poudre en question un film adhérent insoluble dans l'eau. Ce film compte tenu de la faible quantité d'AQ mis en jeu, de préférence de 0,5 à 5% du poids de poudre, ne change pas l'aspect ni les caractéristiques physiques de la dite poudre, granulométrie, porosité et surface spécifique en particulier.
- Le cycle des opérations peut par exemple être le suivant :
- a) Imprégnation ou mouillage de la poudre avec une solution d'un sel d'AQ soluble.
 - b) La poudre imprégnée est traitée par une solution saline d'un acide à poids moléculaire de préférence supérieur à 100.
 - c) La poudre est séchée et le produit de réaction forme en surface de la poudre un film fortement adhérent insoluble dans l'eau.
- Des variantes de cette séquence peuvent être utilisées comme le montrent les exemples qui suivent, en particulier imprégnation et réaction peuvent avoir lieu simultanément. Un traitement complémentaire consiste à éliminer par lavage le sel, en général chlorure ou bromure de sodium formé au cours de la réaction.
- Une caractéristique essentielle de l'invention est l'activité biocide exceptionnelle des poudres obtenues. En effet, pour expliciter ce phénomène, on mesure, dans le même inoculum dont on a déterminé la concentration bactérienne en UFC/ml, l'activité anti bactérienne :
- D'une part, de la poudre suivant l'invention dispersée dans cet inoculum à une dose fixée de x grammes pour 100 ml par exemple.
Ces x grammes contiennent une quantité d'AQ fixée au moment de la fabrication de la dite poudre de y grammes (y étant en général de 1% à 5% de x).
- D'autre part du même AQ qui a servi de base à la fabrication de la poudre suivant l'invention mis en solution dans ce même inoculum à une concentration équivalente, soit y grammes pour 100ml.
- On constate que la dispersion de la poudre suivant l'invention est au minimum deux fois plus active que l'AQ mis en solution.
- Ce résultat est d'autant plus remarquable que la dite poudre est insoluble dans l'eau et que son activité biocide en dispersion aqueuse se maintient au cours de filtrations et dispersions successives en phases aqueuses polluées. Il est donc possible d'utiliser ce type de poudres pour la décontamination de l'eau par filtration sans laisser de traces d'AQ dans l'eau traitée et en utilisant des quantités d'AQ sans commune mesure avec celles qu'il aurait fallu utiliser si cette même eau avait été traitée directement par ce même AQ en solution. Ce résultat surprenant et inattendu confirme le côté novateur des poudres suivant l'invention.

-3-

5

EXEMPLES

10

EXEMPLE N° 1

Matières premières :

ARQUAD 210-50	250 ml
15 BIONYL 650	10 Kg
Tripolyphosphate de sodium	64 g
Eau	27 litres

20 ARQUAD 210-50 est le chlorure de didcyl dimethyl ammonium fabriqué par AKZO NOBEL

BIONYL 650 est une poudre compacte de polyamide 6 de granulométrie 50 μ de provenance Poly-Bio.Par gramme de poudre la surface spécifique est de 5m²

25 Mode opératoire :

-Dans un réacteur agité on disperse à température ordinaire les 10 Kg de BIONYL 650 dans 27 litres d'eau

30 -On ajoute progressivement les 250 ml d'ARQUAD 210-50 en agitant 10 min environ pour homogénéiser

-On ajoute sans cesser d'agiter une solution de 64 g de polyphosphate de sodium dans 3 litres d'eau.

-Chauffer à 80°C et agiter 30 min environ

35 -Eliminer l'eau restante ,éventuellement sous vide,et porter à 100°C jusqu'à obtention d'une poudre sèche fluide.

Le contrôle de la poudre obtenue montre que la granulométrie et la surface spécifique sont restées identiques.

-4-

TEST D'ACTIVITE de la poudre obtenue :

7,2 g de cette poudre sèche sont introduits dans 100 ml d'un inoculum contenant 10^9

5 UFC d'Escherizia Coli par ml et dispersés par agitation.

Les résultats suivants ont été obtenus :

Après 5 min d'agitation 10^6 UFC/ml

" 10 min " 10^2 UFC/ml

" 20min " 0 UFC/ml

10

EXEMPLE N° 2

MATIERES PREMIERES :

15 ARQUAD 210-50 25 ml

BIONYL 615 1Kg

Tripolyphosphate de sodium 6,4 g

Eau 2,7 litres

20 BIONYL 615 est une poudre de polyamide 6 à forte porosité de granulométrie 15 microns fabriqué par la société POLY-BIO

Le mode opératoire est identique à celui de l'exemple n° 1

La poudre obtenue fait l'objet d'un test d'activité bactéricide suivant la norme UNE-EN1040 sur la bactérie Staphylococcus Aureus.

25 A la concentration de 0,05 % de poudre dans l'inoculum testé ,la réduction est supérieure à 5 Log

Compte tenu de la teneur en AQ de cette poudre,ceci correspond à 6 ppm environ d'ARQUAD 210-50

30 Pour obtenir le même résultat AKZO NOBEL recommande pour cet AQ une concentration de 12 à16 ppm.

EXEMPLE N° 3

Non tissé imprégné de poudre :

35

MATIERES PREMIERES :

BIONYL 650 traité suivant l'exemple N° 1

Non tissé de 30 g/m2 environ composé de fibres de polypropylène à 70% et de fibres de polyéthylène à 30%

40 On utilise la technique de poudrage puis de fixation de la poudre sur le non tissé mis au point par la Société FIBROLINE suivant laquelle la poudre est fixée par fusion superficielle de la fibre à une température très inférieure à la température de fusion du polyamide.

Deux grammages de poudre ont été produits :

20 g /m2 de poudre

45 40g/m2 de poudre

Les non tissés imprégnés obtenus sont testés suivant la norme JIS L 1902 utilisée pour contrôler l'activité biocide de textiles spéciaux.

Pour passer cette norme,le coefficient utilisé doit être supérieur à zéro.

Le coefficient obtenu pour le non tissé à 20 g/m2 est de 0,023 et de 1,3 pour 40 g/m2

50 Les bactéries testées sont :S.aureus,E.coli,Pseudomonas aeruginosa,Kiebsiella pneumoniae.

-5-

EXEMPLE N° 4

MATIERES PREMIERES :

- 5 BIONYL 650 C + Eau +BARDAC 22 solution à 50% +Polyphosphate de sodium(CAS 68915-31-1)

Le Bionyl 650 C de provenance POLY-BIO est une poudre de polyamide 6 compacte de granulométrie 50 microns ne possédant pas de pouvoir de rétention bactérienne à l'inverse des poudres de polyamides poreuses décrites dans le brevet FRA 2.799.387

- 10 Le BARDAC 22 de provenance LONZA est une molécule comportant un AQ. Ce produit est soluble dans l'eau.

Dans un ballon d'un litre,on introduit 100g de BIONYL 650 C et environ 200ml d'eau.

On agite pour bien mouiller.On ajoute 2,5g de BARDAC 22 sous agitation.Sans cesser d'agiter,on introduit dans le même ballon une solution formée de 0,64g de polyphosphate de sodium dans 50 ml d'eau.Le ballon est mis sous rota vapeur pour évaporer la totalité de l'eau en 1hr environ.

- 15 La poudre finale obtenue est testée du point de sa capacité biocide.Pour ce faire,on utilise un inoculum provenant d'eaux usées et comportant 10^5 UFC /ml.

- 20 .La poudre est tout d'abord lavée 5 fois par mélange à 10% dans l'eau distillée et filtrations successives. La poudre lavée est introduite dans l'inoculum à 10% en poids. Après deux min d'agitation la disparition des bactéries est totale.

EXEMPLE N° 5

MATIERES PREMIERES

- 25 BIONYL 608,eau, BARDAC 22,polyphosphate de sodium.

Le BIONYL 608 est une poudre de polyamide 6 de granulométrie 8 microns de provenance POLY-BIO.Sa porosité élevée lui confère un pouvoir de rétention bactérienne important.

A titre d'exemple,mise en dispersion à 10% en poids dans un inoculum d'E. coli à 10^8

UFC /ml,cette poudre absorbe environ 10^9 bactéries par gr de poudre.

- 30 Le mode opératoire est identique à celui de l'exemple 4.La poudre obtenue est référencée BIONYL 608 F1P1.Elle est testée du point de son activité biocide par agitation dans un inoculum identique à celui de l'exemple 4 à la concentration de 10% de poudre en poids .Le tableau suivant résume les résultats obtenus après dix min d'agitation.

- 35 40 g de poudre BIONYL 608 F1P1 a été lavée 5 fois avec chaque fois 400 ml d'eau pendant deux heures à température ambiante.Entre deux mouillages la poudre a été chaque fois filtrée et séchée .

Temps de contact	Colonies présentes	Réductions en log
Témoin inoculum	10^5 à 10^6 germes /litre	
Non lavé	0	6
1 ^{er} lavage	0	6
2 ^{ème} lavage	0	6
3 ^{ème} lavage	0	6
4 ^{ème} lavage	10	5
5 ^{ème} lavage	10	5

-6-

EXEMPLE N° 6

5 MATIERES PREMIERES :

Silice de WR GRACE SP 537-11092,eau, BARDAC 22,tripolyphosphate de sodium

La silice utilisée est une poudre de granulométrie 100 à 200 microns.

Dans un ballon d'un litre on introduit 100 g de silice,200 ml d'eau et 2,5g de BARDAC 22.

- 10 Par agitation on obtient une sorte de pâte à laquelle on ajoute une solution de 0,64 g de tripolyphosphate de sodium dans 50 ml d'eau.On agite 10 min et met le contenu du ballon au rotavateur.Après séchage,il faut démotter pour obtenir à nouveau une poudre homogène.

La poudre finale obtenue est référencée BIOSIL F1P1.

Avec le même mode opératoire,on obtient une poudre référencée BIOSIL F1P2 en utilisant le

- 15 Polyphosphate de sodium(CAS 68915-31-1).

Sur l'inoculum précédent et dans les mêmes conditions ,la réduction bactérienne est totale en 10 min.

EXEMPLE N° 7.

20 CONTROLE de VINIFICATION

Le contrôle de vinification se fait sur un jus de vin de Champagne de Cramant obtenu par pressurage sur un filtre à plaques.le jus est limpide et riche en sucres.Ce jus est normalement traité au sulfite de potassium pour sélectionner le milieu fermentaire.

Un échantillon du jus avant sulfitage et avant fermentation alcoolique est prélevé,référencé E1

- 25 Un autre échantillon en fin de fermentation et avant sulfitage est référencé E2.Les produits E1 et E2 ont été mis en contact avec 5% de BIONYL 608 F1P1 ,puis agités pour permettre le maintien en suspension de la poudre.Le tableau suivant résume les résultats obtenus :
Les chiffres indiqués sont en UFC/ml.

Reference	Bactéries	Levures	Moisissures	Dates production	Dates de tests
E1	10^3	10^5	0	04/09/07	10/09/07
E1 BIONYL F1P1	0	10^3	0	04/09/07	10/09/07
E2	0	10^5	0	08/10/07	23/10/07
E2 BIONYL F1P1	0	10^3	0	08/10/07	26/10/07
E2	10^5	10^5	Important	08/10/07	26/10/07
E2 BIONYL F1P1	10^3	0	0	08/10/07	26/10/07

30

Les mesures ont été effectuées avec les cult dip de MERCK.Le BIONYL 608 F1P1 a montré son efficacité pour contrôler la population fermentaire avant fermentation alcoolique,ce qui est nécessaire pour tous les types de vin pour empêcher la fermentation malo lactique non souhaitée pour les vins blancs et les champagnes.Le BIONYL 608 F1P1 peut donc se

35

substituer avantageusement au traitement bisulfite classique.

EXEMPLE N° 8

MATIERES PREMIERES :

CELITE 650,eau,BARDAC 22,tripolyphosphate de sodium

- 40 La CELITE 650 est une terre d'infusoire de même nature que le KIESELGHUR,de granulométrie 100microns environ.

Mode Opératoire :

Dans un réacteur agité,on introduit 10 Kg de poudre de CELITE 650 et 25 litres d'eau.

-7-

On agite pour bien mouiller la poudre et ajoute sans cesser d'agiter 1,05 Kg de Bardac 22.

Une fois l'homogénéisation obtenue ;on ajoute dans la masse agitée une solution formée de :

5 252 g de polyphosphate de sodium dans 6 l d'eau.

Au cours de cette opération,une phase huileuse se forme peu à peu absorbée par la poudre Celite.Lorsque le milieu est à nouveau homogène ;on met sous rotavapeur pour éliminer l'eau en agitant.

La poudre obtenue est dénommée BIOSIL 650 F1P1.

10

Contrôle de l'activité Biocide du BIOSIL 650F1P1.

10 g de BIOSIL 650F1P1 sont dispersés et agités dans 100 ml d'un inoculum dont la charge en bactéries est exprimée en UFC/ml.

Référence	Bactéries en UFC/ml	Réduction bactérienne en Log
Inoculum initial	10^6	0
CELITE 650 10 min	10^6	0
BIOSIL 650 F1P1 2 min	0	6
Inoculum initial	10^7	0
BIOSIL 650 F1P1 2 min	0	7

15

Le BIOSIL 650 F1P1 permet une destruction totale des germes en deux min ou moins.

Cette capacité Biocide se maintiendra dans le temps comme l'a montré le tableau ci-dessus.

REVENDICATIONS

- 1) Poudre minérale ou organique biocide, insoluble dans l'eau, comportant en surface un sel d'ammonium quaternaire, caractérisée en ce qu'elle est obtenue par :
- Imprégnation ou mouillage de la poudre avec une solution d'un sel d'ammonium quaternaire soluble.
 - Traitement de la poudre imprégnée par une solution saline d'un acide à poids moléculaire de préférence supérieur à 100.
 - Séchage de la poudre, le produit de réaction formant en surface de la poudre un film fortement adhérent résistant à l'eau.
- 2) Poudre suivant la revendication 1 dont la granulométrie est de préférence comprise entre 5 et 500 μm .
- 3) Poudre suivant les revendications 1 et 2, caractérisée en ce qu'elle est composée de polymères organiques tels que polyamides, polyoléfines, polystyrène, polyacrylates, thermoplastiques et thermodurcissables
- 4) Poudre suivant les revendications 1, 2 et 3, caractérisée en ce qu'elle est composée de polyamide 6 et possède une porosité élevée.
- 5) Poudre suivant les revendications 1, 2 et 3 caractérisée en ce qu'elle est composée de polyamide 6 et possède un caractère compact.
- 6) Poudre suivant les revendications 1 et 2, à caractère minéral, caractérisée en ce qu'elle est composée de silice ; silicates naturels ou synthétiques, carbonates insolubles naturels ou synthétiques, phosphates tricalciques.
- 7) Poudre suivant les revendications 1, 2 et 6, caractérisée en ce qu'elle est composée de terres d'infusoire telles que Kieselgur ou Cérite.
- 8) Poudres suivant l'une des revendications 1 à 7 caractérisées en ce que l'ammonium quaternaire utilisé est un sel de diméthyl didecyl ammonium.
- 9) Poudres suivant l'une des revendications 1 à 8 pour lesquelles le sel d'ammonium quaternaire est traité par une solution saline d'un acide de poids moléculaire supérieur à 100.
- 10) Poudres suivant l'une des revendications 1 à 9 pour lesquelles la solution saline utilisée est un polyphosphate .
- 11) Poudres suivant l'une des revendications 1 à 9 pour lesquelles la solution saline utilisée est un tripolyphosphate.
- 12) Poudres suivant l'une des revendications 1 à 9 pour lesquelles la solution saline utilisée est un pyrophosphate.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 734118
FR 0905162

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	JP 2003 160412 A (ASAHI DENKA KOGYO KK) 3 juin 2003 (2003-06-03) * alinéas [0001], [0006] * * alinéa [0024] * * alinéa [0040] - alinéa [0043] * * alinéa [0030] *	1,2,6,7	A01N33/12 A01N25/10
X,D	----- DATABASE CAPLUS, [Online] 4 avril 1995 (1995-04-04), OKANO TAKAYOSHI: "Solidification of disinfective didecyldimethylammonium chloride" XP002517921 extrait de CAPLUS * abrégé * & JP 7 089907 A (OSAKA SEIYAKU KK) 4 avril 1995 (1995-04-04) -----	1,2,8, 10-12	
A	WO 2008/122698 A1 (DESARROLLO DES GRAFTING SL [ES]; DE LA BRUNIERE PATRICK [FR]; PERICHAU) 16 octobre 2008 (2008-10-16) * abrégé * * page 1, ligne 3 - ligne 6 * * page 1, ligne 16 - ligne 28 * * page 2, ligne 1 - ligne 5 * * page 2, ligne 17 - ligne 24 * -----	1-12	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) A01N
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
19 juillet 2010		Molina de Alba, José	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0905162 FA 734118

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **19-07-2010**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 2003160412 A	03-06-2003	AUCUN	
WO 2008122698 A1	16-10-2008	AUCUN	

EPO FORM P0465