

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

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

**2 665 158**

②1 N° d'enregistrement national :

**90 09677**

⑤1 Int Cl<sup>5</sup> : C 07 C 409/24; C 08 B 37/16; C 11 D 3/395, 3/48;  
A 01 N 37/16

①2

**DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②2 Date de dépôt : 30.07.90.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 31.01.92 Bulletin 92/05.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : *L'AIR LIQUIDE, Société Anonyme  
pour l'étude et l'exploitation des procédés Georges  
Claude — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : Granger Michel, Dupont Michel et  
Ledon Henry.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire :

⑤4 Clathrates de peroxyacides.

⑤7 L'invention concerne des dérivés de peroxy acides  
constitués par des composés d'inclusion, ou clathrates,  
dans une molécules creuse capable de jouer le rôle de  
structure d'accueil vis-à-vis d'un peroxy acide donné.

**FR 2 665 158 - A1**



CLATHRATES DE PEROXYACIDES

L'invention a pour objet de nouveaux dérivés de peroxy acides et leur procédé d'obtention.

5 On sait que les peroxy acides sont des composés difficiles à manipuler. A l'état cristallisé, ils sont en effet très souvent instables. Quant aux peroxy acides liquides, leur caractère explosif rend difficile, voire impossible leur purification.

10 Pour résoudre le problème résultant de leur instabilité et afin de pouvoir disposer aisément de ces composés, les inventeurs ont étudié la possibilité de les associer à d'autres molécules.

Ces travaux les ont conduits à étudier et à  
15 développer une nouvelle gamme de composés.

L'invention a donc pour but de fournir de nouveaux dérivés de peroxy acides sous une forme stable durant une longue période de stockage, permettant de disposer aisément des peroxy acides au moment de l'emploi.

20 L'invention vise également un procédé d'obtention de ces dérivés de mise en oeuvre aisée ainsi que leurs applications, en particulier dans le domaine de la désinfection, du blanchiment et en synthèse organique.

Les nouveaux dérivés de peroxy acides de l'invention  
25 sont caractérisés en ce qu'il s'agit de composés d'inclusion, ou clathrates, dans une molécule creuse capable de jouer le rôle de structure d'accueil vis-à-vis d'un peroxy acide donné.

L'association entre les peroxy acides et la molécule  
30 hôte est essentiellement basée sur les multiples liaisons de Van der Waals intervenant entre les deux composés. Dès la remise en solution du clathrate ou par chauffage, la substance insérée est libérée et donc disponible pour l'emploi.

Les molécules servant de structure d'accueil sont choisies parmi les composés inertes, dans les conditions utilisées pour leur préparation, vis-à-vis des peroxy  
5 acides, formant une cavité hydrophobe de forme et de dimension appropriées pour contenir au moins une molécule de peroxy acide, et capable de retenir au sein de sa cavité la ou les molécules de peroxy acide.

D'une manière générale, des molécules hôte de ce  
10 type comprennent notamment des cavitands tels qu'évoqués par PETERSON dans Science News, vol 132, 90-93, 1987 et MILGROM dans New Scientist, 61-64, 1988, ou encore des cyclophanes (voir chapitre 11, p. 629 et suivantes, de ODASHIMA et al dans Academic Press, 1983, ed. par P.M.  
15 KEEHN et S.M. ROSENFELD).

Dans un mode préféré de réalisation de l'invention, la molécule réceptrice présente la structure d'une cyclodextrine.

On sait que les cyclodextrines (CD) sont des  
20 oligoglucosides cycliques obtenus par dégradation enzymatique de l'amidon. Elles répondent à la formule générale  $(C_6H_{10}O_5)_n$ .

On a déjà décrit des dérivés d'inclusion dans les cyclodextrines (voir cyclodextrins and their inclusion  
25 complexes de J. SZEJTLI, Akadémiai kiado, Budapest, 1982).

Parmi ces dérivés, on a envisagé l'inclusion des acides organiques et de certains hydroperoxydes organiques essentiellement aux fins d'amélioration de  
30 leur stabilité thermique et de diminution de leur tension de vapeur.

Cependant, les mêmes techniques appliquées à la micro-encapsulation de  $H_2O_2$  n'ont pas permis d'isoler des clathrates cristallisés.

Il était donc totalement inattendu d'inclure conformément à l'invention un peroxy acide dans une structure d'accueil du type cyclodextrine.

5 Des cyclodextrines spécialement appropriées selon l'invention comprennent l'alpha-cyclodextrine (ou cyclohexamylose), la bêta-cyclodextrine (ou cycloheptamylose) ou encore la gamma-cyclodextrine (ou cyclooctamylose).

10 Les cyclodextrines utilisées sont le cas échéant substituées lorsqu'on souhaite leur conférer des propriétés spécifiques. A titre d'exemple, on citera les substitutions par des groupes alkyle, maltosyle ou hydroxypropyle, et ceux décrits dans l'article de J. SZEJTLI, précédemment cité.

15 Compte tenu du procédé d'obtention utilisé, les cyclodextrines sont le plus généralement hydratées. Cette teneur résiduelle en eau, joue un rôle avantageux sur la conservation favorisant une libération lente du peroxy acide à l'humidité de l'air.

20 Le diamètre de la cavité est de 5 à 6 Å pour l'alpha-cyclodextrine et sa profondeur de 7 à 8 Å.

Pour inclure une molécule de peroxy acide, cet ordre de grandeur des dimensions d'une structure d'accueil apparaît avantageux.

25 Comme peroxy acides utilisables pour l'encapsulation dans les cyclodextrines, on citera :

- les mono peroxy acides de structure  $R_1-CO_3H$   
avec  $R_1$  représentant un groupe alkyle, aryle,  
30 cycloalkyle,

- les diperoxy acides de structure  $HO_3C-R_2-CO$   
avec  $R_2$  représentant une simple liaison ou un groupe  
alkylène, arylène, cycloalkylène.

35

De manière préférée, le terme alkyle ou alkylène dans les significations ci-dessus correspond à des radicaux comprenant de 1 à 12 atomes de carbone ; le  
5 groupe aryle est de préférence un phényle et le groupe arylène, un phénylène.

Les substituants  $R_1$  et  $R_2$  sont le cas échéant substitués par des groupements fonctionnels, en particulier par une ou plusieurs fonctions carboxyliques,  
10 sous forme ester ou amide, ou de sels, notamment de sels alcalins, alcalino-terreux, d'ammonium ou de phosphonium, et/ou par un ou plusieurs groupes alkyle, alkoxy, aryle, le cas échéant à un ou plusieurs cycles, amino, alkylamino, acylamino, acyle, nitrile, nitro,  
15 trifluorométhyle, sulfonyle, et/ou un ou plusieurs atomes d'halogène.

Selon l'une des dispositions de l'invention, les peroxy acides sont en mélange avec les acides organiques correspondants selon des teneurs pouvant varier dans un  
20 large intervalle allant de quelques pourcents jusqu'à environ 90% en poids, de préférence de 10 à 40% environ.

Selon une autre disposition, les peroxy acides solides à la température ambiante sont en général obtenus sous forme de mélanges riches en peroxy acides et ne  
25 contiennent pas beaucoup d'acide non peroxydé. La teneur en peroxy acide est ainsi le plus souvent d'au moins environ 80% en poids.

Les peroxy acides en solution, pour des raisons de sécurité, ne renferment généralement pas plus de 40 à 50%  
30 environ de peroxy acide, ce dernier étant en mélange avec l'acide organique correspondant et le peroxyde d'hydrogène, respectivement à raison d'environ 10 à 20% et 20 à 25%, en poids, avec éventuellement un catalyseur comprenant un acide fort tel que  $H_2SO_4$  ou une résine

permettant d'obtenir rapidement l'équilibre du mélange recherché.

L'invention concerne particulièrement les clathrates  
 5 de l'acide peracétique et ceux de l'acide perpropionique. Ces composés se présentent sous forme de poudres cristallines, blanches, inodores.

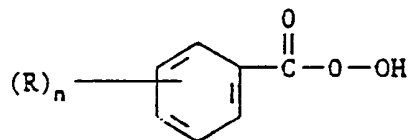
Selon un aspect de grand intérêt, leur teneur en peroxy acide reste stable au stockage à la température  
 10 ambiante. Leur stabilité est au moins aussi bonne que celle d'une solution aqueuse, et le plus généralement nettement supérieure comme par exemple avec l'acide perpropionique

On mesurera également l'intérêt de ces clathrates  
 15 qui permettent une manipulation à la main, sans précaution particulière et sans nuisance d'odeurs, de produits connus pour leur caractère corrosif, très souvent explosif, et leur odeur prononcée .

Le clathrate constitue également un moyen de stocker  
 20 le peroxy acide en évitant toute pollution par un récipient les contenant.

L'invention s'applique aux peroxy acides aliphatiques, solides à la température ambiante, tels que les acides perlaurique, monoperoxysuccinique, monoperoxy-  
 25 maléïque, monoperoxyglutarique, monoperoxysucciniques, ou diperoxysucciniques substitués par un groupement alkyle ou alkényle, tel que par exemple l'octyl-2-peroxybutanedioïque-1,4, ou encore un diperoxy acide tel que l'acide diperoxy-dodécane dicarboxylique-1,12.

L'invention s'applique en outre avec avantage aux  
 30 acides peroxybenzoïques répondant à la formule

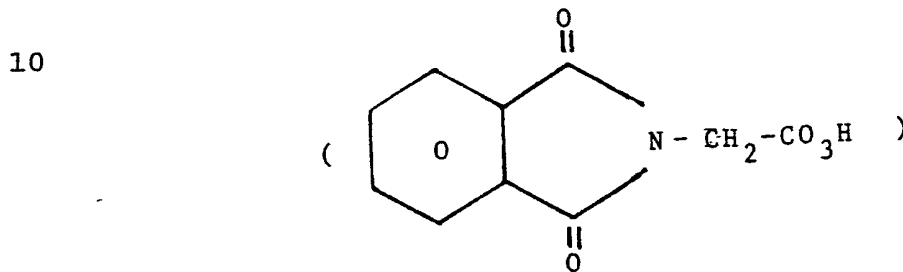


35 dans laquelle

6

n est un nombre de 1 à 5, et R présente les significations données ci-dessus pour R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>.

Comme acides de ce type, on citera l'acide  
 5 peroxybenzoïque, metachloroperoxybenzoïque, p.tertiobu-  
 tylperoxybenzoïque, p-nitroperoxybenzoïque, perazaléique,  
 mono-perphtalique, ou amino phtaloyl peracétique,



leurs sels et leurs dérivés, notamment les esters ou les amides tels que définis ci-dessus.

L'invention vise également un procédé d'obtention de dérivés d'inclusion de peroxy acides.

20 Ce procédé comprend l'addition de peroxy acide pur ou en mélange à un composé capable de jouer le rôle de structure d'accueil pour le peroxy acide et la récupération du clathrate formé.

25 La réaction est réalisée en l'absence de solvants ou, en variante, en milieu solvant hétérogène ou encore, de préférence en milieu solvant homogène.

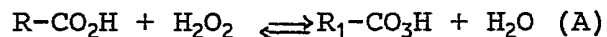
30 Les peroxy acides solides à la température ambiante sont mis avantageusement en solution dans un solvant approprié - par exemple eau ou mélange eau ou solvant hydrosoluble tel qu'un alcool, et additionnés au composé d'accueil lui-même avantageusement en solution.

35 Le clathrate précipite plus ou moins rapidement selon la température, la vitesse d'addition, les concentrations relatives. En jouant sur ces paramètres,

il est possible de modifier la dimension des grains du précipité et de définir des conditions pour lesquelles la séparation du précipité sera facilitée.

5       Après séparation, plus spécialement par filtration ou essorage centrifuge, le précipité est séché par tous moyens adéquats connus de l'homme de l'art ; un moyen particulièrement efficace et bien adapté consiste à sécher par courant d'air, notamment à une température  
10 inférieure à 50°C environ.

Les peroxy acides solubles dans l'eau notamment les alkyl peroxy acides de poids moléculaire peu élevés, par exemple ceux comportant environ 1 à 6 atomes de carbone, sont préparés de préférence à partir des acides  
15 organiques solubles dans l'eau correspondants et de peroxyde d'hydrogène selon la réaction équilibrée:



20       Les inventeurs ont constaté que l'acide précurseur du peroxy acide peut donner un dérivé d'inclusion avec la CD alors que le peroxyde d'hydrogène n'est pas isolable sous forme cristallisée.

25       Pour obtenir un clathrate riche en peroxy acide et relativement pauvre en acide précurseur, on utilise avec avantage un mélange en équilibre tel que la réaction (A) soit le plus possible déplacée vers la droite ; pour atteindre le plus rapidement possible cet état  
30 d'équilibre, il est avantageux d'ajouter un catalyseur tel qu'un acide minéral fort à l'état liquide ou solide, comme l'acide sulfurique ou l'acide phosphorique ou une résine sulfonique, par exemple du type de celles connues sous la marque commerciale Dowex<sup>R</sup> ; les limites de  
35 concentration du mélange seront aisément définies par

l'homme de l'art en fonction de la sécurité et de la commodité des opérations.

5 Les solutions de peroxy acides ou les mélanges solides riches en peroxy acides peuvent contenir les stabilisants habituels des produits peroxydés, tel que par exemple l'acide dipicolinique.

10 Le rapport molaire peroxy acide/cyclodextrine varie en particulier de 0,5 à 3, un rendement satisfaisant étant obtenu avec un rapport de l'ordre de 1 à 2, plus spécialement voisin de 1. Dans le cas de mélanges du peroxy acide avec l'acide organique correspondant, le rapport molaire peroxy acide + acide organique/cyclodextrine est avantageusement de l'ordre de 1 à 2.

15 Dans le cas de l' $\alpha$ -CD, la précipitation du clathrate est obtenue d'une manière préférée par addition par exemple de la solution de peroxy acide à la solution aqueuse saturée d' $\alpha$ -CD en quantité équimoléculaire (équimolarité sur la base de  $\alpha$ -CD hydraté à  $6H_2O$ ) ; le  
20 mélange est ensuite refroidi jusqu'au voisinage de  $0^\circ C$  environ ; le clathrate ainsi précipité est filtré et séché par tous moyens connus ; on obtient des résultats particulièrement intéressants en effectuant le séchage à température relativement basse  $\leq 35^\circ C$  par un courant d'air  
25 traversant le lit de solide pulvérulent.

L'avantage de disposer des peroxy acides sous forme de composés d'inclusion facilite leur manipulation dans les diverses applications connues de ces produits et permet de les utiliser dans de nouvelles applications.

30 Leur stabilité à la température et au stockage, l'absence d'odeur, la totale sécurité dans leur manipulation, l'abaissement de leur tension de vapeur et le titre élevé en peroxy acide dont ils permettent de disposer au moment de l'emploi leur confère à cet égard  
35 un intérêt majeur.

Les clathrates de l'invention sont particulièrement utiles comme agents de blanchiment en particulier dans les lessives liquides et solides.

5 Le pouvoir biocide des peroxy acides les rend également particulièrement précieux comme agents désinfectants. Ils seront utilisés dans les applications classiques de désinfection notamment de locaux, conduits d'évacuation, piscines.

10 Grâce à leur forme de composés d'inclusion, ils conviennent tout spécialement comme désinfectants à usage d'hygiène, par exemple pour la désinfection à petite échelle, comme celles de lentilles de contact, de prothèses dentaires, d'appareils, d'outils et ustensiles  
15 utilisés dans les professions de la santé, dans les dentifrices, solutions pour bains de bouche, savons et détergents liquides, pansements désinfectants, et autres produits pour les soins corporels.

Les composés de l'invention s'avèrent  
20 particulièrement intéressants en raison de leur effet biocide, en particulier virucide, algicide, spongicide, bactéricide et fongicide.

Ils sont utilisés en association avec un véhicule inerte sous forme pulvérulente, le cas échéant propulsés  
25 par gaz vecteur, sous forme de granules, de comprimés ou de pastilles et ajoutés au milieu dans lequel on souhaite libérer le peroxy acide.

Des comprimés de clathrate sont par exemple obtenus par compression sèche.

30 A titre d'exemple, on prépare un clathrate d'acide peracétique par compression à sec de 30 mg de clathrate et de 70 mg d'un excipient comportant :

35	- avicel <sup>R</sup> pH 102	78,7%
	- amidon	20,0%
	- aérosil <sup>R</sup> 200	0,3%

- stéarate de magnésium 1,0%

5 Pour un comprimé de 100 mg, il est possible de faire varier la quantité d'excipient de 50 à 90 mg.

10 Les clathrates peuvent être également disposés dans un lieu à désinfecter par exemple un conduit d'évacuation et de les laisser se décomposer sous l'action de l'humidité. La molécule hôte se dissolvant et libérant le peroxy acide.

Les clathrates de l'invention sont également particulièrement intéressants en synthèse organique comportant la mise en oeuvre de peroxy acides.

15 Afin d'illustrer l'invention, on rapporte ci-après des exemples d'obtention de différents clathrates de peroxy acides.

#### **EXEMPLE 1 : CLATHRATE D'ACIDE PERACETIQUE APA**

##### **1.1 Préparation de la solution d'APA**

20 On mélange 10 g d'acide acétique pur additionné éventuellement de 1,225 g/l d'acide dipicolinique et de 1 g d' $H_2SO_4$  98% à 14 g d' $H_2O_2$  70% ; après 24 heures, on obtient un mélange titrant 37,5% en acide peracétique, 10% en acide acétique et 22,5% en  $H_2O_2$ .

##### **1.2 Précipitation/filtration - Séchage du clathrate**

25 On ajoute 1,53 g de cette solution (soit 7,6 millimoles d'APA et 2,4 millimoles d'AA) à 80 g d'une solution aqueuse d' $\alpha$ -CD contenant 9,76 g (10 millimoles) (exprimé en produit anhydre) à 20°C ; après 40 mn d'agitation à 20°C, on refroidit jusqu'à 5°C en 4 h 30 ;  
30 on essore sur verre fritté et on sèche par courant d'air à 35°C : 20 mn avec une vitesse d'air de 0,17 m/sec puis 10 mn avec une vitesse d'air de 0,06 m/sec ; on obtient 5,1 g de clathrate titrant 4% APA et 1,5% d'acide acétique et environ 0,1%  $H_2O_2$  ; produit stocké à la  
35 température ordinaire en flacon de verre.

Les eaux mères contenant de l' $\alpha$ -CD et éventuellement de l'APA peuvent être recyclées après remises au titre.

**EXEMPLE 2 : CLATHRATE D'ACIDE PERPROPIONIQUE APPROP**

5 **2.1 Préparation du peroxy acide**

A 2,48 g d'acide propionique pur contenant 1% en poids d'acide sulfurique et éventuellement 0,12% en poids d'acide dipicolinique, on ajoute 2,53 g d' $H_2O_2$  70% ; après 48 heures, cette solution titre 21,9%  $H_2O_2$ , 34,8%  
10 en peracide et 17% en acide propionique.

**2.2 Préparation du clathrate**

Sur un pied de cuve contenant 24 g d'eau mère d'une cristallisation précédente, on ajoute 0,74 g de  $\alpha$ -CD et 5,4 g d'eau puis 500 mg de cristaux de clathrate servant  
15 d'amorces puis, par pompe doseuse, on ajoute en une heure simultanément 83,9 g d' $\alpha$ -CD contenant 10,5 mmole d' $\alpha$ -CD et 2,22 g de la solution d'acide perpropionique ; on laisse sous agitation encore 1 h à 22°C. Après filtration et séchage de façon analogue l'exemple 1, on obtient 11,1  
20 g de produit sec titrant 3,8% en acide perpropionique et 2,9% en acide propionique et 0,16% en  $H_2O_2$ .

**Stabilité au stockage des clathrates d'APA et d'acide perpropionique**

Après 70 jours de stockage à la température  
25 ambiante, le clathrate obtenu dans l'exemple 1 a un titre équivalent à 94% du titre initial.

Après 50 jours de stockage à la température ambiante, le clathrate d'acide perpropionique obtenu dans l'exemple 2 a un titre équivalent à 97% du titre initial  
30 en peroxy acide.

La solution mère d'acide perpropionique conservée dans les mêmes conditions pendant 11 jours ne titre plus que 95% du titre initial en peroxy acide.

**EXEMPLE 3 : CLATHRATE D'ACIDE MONOPEROXYSUCCINIQUE APS**

Le peroxy acide initial est un produit solide titrant 81% APS, 6% acide et 0,9% en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

On prépare 4,2 g de solution aqueuse contenant 5,12 mmole d'APS et 0,43 millimoles d'acide et on l'ajoute rapidement à 136,5 g de solution de  $\beta$ -cyclodextrine à 46°C contenant 5,5 mmoles de  $\beta$ -CD.

On refroidit lentement (6 h) jusqu'à 10°C sous agitation.

Après filtration et séchage, on recueille 5,2 g de précipité contenant 2,3% de peroxy acide.

#### **EXEMPLE 4 : ACIDE METACHLOROPERBENZOIQUE AMCPB**

##### **4.1 Préparation du clathrate avec $\alpha$ -CD**

L'acide métachloroperbenzoïque initial est un solide titrant 87% de peroxy acide, et 12% d'acide métachlorobenzoïque.

On prépare 50 g d'une solution aqueuse contenant 6,57 mM de  $\alpha$ -CD (soit 6,39 g  $\alpha$ -CD anhydre). On ajoute, en quelques secondes, 1,13 g d'AMCPB sous agitation à la température ambiante. On laisse sous agitation pendant 16h.

Après filtration et séchage, on obtient 4,1 g de précipité contenant 14% de peroxy acide.

##### **4.2 Préparation du clathrate avec $\beta$ -CD**

On prépare une solution à 40°C contenant 91 g d'eau, 23 g d'éthanol et 6,49 g de  $\beta$ -CD. On prépare une seconde solution contenant 5g d'éthanol et 0,95 g de AMCPB. Cette seconde solution est introduite dans la première en une minute environ, sous agitation, à 40°C. Ce mélange est maintenu sous agitation pendant 17h à température ambiante.

Après filtration et séchage, on obtient 6,5 g de précipité sec contenant 9,5% de peroxy acide.

#### **EXEMPLE 5 : ACIDE PARATERTIOBUTYLPERBENZOIQUE APTBPB**

Ce produit contient 90% de peroxy acide et 10% d'acide paratertiobutylbenzoïque (APTBB).

#### 5.1 Préparation du clathrate avec $\alpha$ -CD

5 On prépare 142 g de solution aqueuse contenant 12,5mM de  $\alpha$ -CD (12,2 g  $\alpha$ -CD anhydre) et 42 g d'éthanol. On prépare une seconde solution contenant 4 g d'éthanol et 2,4 g de APTBPB. La solution alcoolique de peracide est ajoutée à la première solution, sous agitation et à  
10 température ambiante. On laisse réagir sous agitation pendant 20 mn.

Après filtration et séchage, on obtient 8,6 g de précipité contenant 7% de peroxy acide.

#### 5.2 Préparation du clathrate avec $\beta$ -CD

15 On prépare une solution à 50°C contenant 75 g d'eau, 25 g d'éthanol et 6,1 g de  $\beta$ -CD (soit 5,2 mM  $\beta$ -CD).

On prépare une seconde solution contenant 1,6 g d'éthanol et 1 g de peroxy acide. Cette solution est introduite lentement (en 3 mn) dans la première solution  
20 à 40°C.

On laisse refroidir le mélange pendant 3 h 45 mn. Il se forme un précipité blanc. Après filtration et séchage, on obtient 5,6 g de précipité contenant 7,6% de peroxy acide.

#### 25 ETUDE DU POUVOIR DESINFECTANT D'UN CLATHRATE D'ACIDE PERACETIQUE (APA)

Des essais de désinfection ont été réalisés selon le protocole de la norme AFNOR NFT 72150 en utilisant :

- un clathrate d'APA renfermant 4% d'APA (en poids),
- 30 - et à titre de comparaison de l'APA à 35% renfermant 9% de peroxyde d'hydrogène en mélange.

. Germe testé : Staphylococcus aureus, CNCM 53154

. Temps de contact : 5 minutes

. Chute de germes en log : 6 log

35 . Température : 20°C

## RESULTATS

5 CLATHRATE D'APA numération INITIALE :  
2,55 10<sup>7</sup> germes/ml

	Concentration produit % (masse/volume)	0,025%	0,05	0,0625	0,0750
10	Concentration en ppm APA	10	20	25	30
	Germe testé				
15	Staphylococcus aureus	+	0 chute 7,4 log	0	0

20 Avec l'APA à 35%, la concentration minimale bactéricide est de 35 ppm d'APA selon le même protocole que les essais des inventeurs, c'est-à-dire 0,01% de produit.

25 La concentration minimale bactéricide de clathrate d'APA est de 20 ppm d'APA en 5 minutes. Elle est de 35 ppm d'APA avec l'APA à 35% avec les mêmes conditions opératoires. Le clathrate a donc une meilleure activité germicide que l'APA à 35% dont l'efficacité est environ 2 fois moins forte que le premier.

30

35

REVENDICATIONS

1. Dérivés de peroxy acides, caractérisés en ce qu'il s'agit de composés d'inclusion, ou clathrates, dans  
5 une molécule creuse capable de jouer le rôle de structure d'accueil vis-à-vis de d'un peroxy acide donné.

2. Dérivés de peroxy acides selon la revendication 1, caractérisés en ce que la molécule jouant le rôle de structure d'accueil présente la structure d'une  
10 cyclodextrine, notamment de l'alpha cyclodextrine, la bêtacyclodextrine ou de la gamma cyclodextrine ou de dérivés de cyclodextrines.

3. Dérivés de peroxy acides selon la revendication 1 ou 2, caractérisés en ce que le peroxy acide est choisi  
15 parmi :

- les mono peracides de structure  $R_1-CO_3H$

avec  $R_1$  représentant un groupe alkyle, aryle,  
20 cycloalkyle,

- les diperoxy acides de structure  $HO_3C-R_2-CO_3H$

avec  $R_2$  représentant un groupe alkyle, aryle,  
25 cycloalkylène ;  $R_1$  et  $R_2$  étant le cas échéant substitués par des groupements fonctionnels, en particulier par une ou plusieurs fonctions carboxyliques, sous forme ester ou amide, ou de sels, notamment de sels alcalins, alcalino-terreux, d'ammonium ou de phosphonium, et/ou par un ou  
30 plusieurs groupes alkyle, alkoxy, aryle, le cas échéant à un ou plusieurs cycles, amino, alkylamino, acylamino, acyle, nitrile, nitro, trifluorométhyle, sulfonyle, et/ou un ou plusieurs atomes d'halogène.

4. Dérivés de peroxy acides selon la revendication  
35 3, caractérisés en ce que les radicaux alkyle ou alkylène

comprennent de 1 à 12 atomes de carbone, le radical aryle est un radical phényle et le radical arylène, un radical phénylène.

5           5. Dérivés de peroxy acides selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisés en ce que les peroxy acides mis en oeuvre pour élaborer les clathrates sont en mélange avec les acides organiques correspondants selon des teneurs pouvant varier de quelques pourcents  
10 jusqu'à environ 90% en moles, plus particulièrement de 10 à 40% environ et que les peroxy acides solides à la température ambiante sont sous forme de mélanges dont la teneur en peroxy acide est d'au moins environ 80% en poids.

15           6. Procédé de préparation de dérivés de peroxy acides selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend l'addition de peroxy acide pur ou en mélange à un composé capable de jouer le rôle de structure d'accueil pour le peroxy acide et la récupération du  
20 clathrate formé.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la solution de peroxy acide comporte un agent stabilisant tel que l'acide dipicolinique.

25           8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que les peroxy acides solides à la température ambiante sont mis avantageusement en solution dans un solvant approprié - par exemple eau ou mélange eau/solvant hydrosoluble tel qu'un alcool, et additionnés au composé d'accueil lui-même avantageusement en solution  
30 et que les peroxy acides solubles dans l'eau notamment les alkyl peroxy acides, par exemple ceux comportant de 1 à 6 atomes de carbone, se présentent sous forme de mélanges avec les acides carboxyliques correspondants et du peroxyde d'hydrogène, ces mélanges étant additionnés  
35 d'un catalyseur tel qu'un acide minéral fort comme

l'acide sulfurique ou l'acide phosphorique ou d'une résine sulfonique.

9. Agents de blanchiment, caractérisés en ce qu'ils  
5 sont à base d'au moins un dérivé de peroxy acide selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, en association avec un véhicule inerte.

10. Agents désinfectants caractérisés en ce qu'ils  
10 sont à base d'au moins un dérivé de peroxy acide selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, en association avec un véhicule inerte.

11. Agents selon l'une quelconque des revendications  
9 et 10, caractérisés en ce qu'ils se présentent sous  
forme de poudre, de comprimés ou de granulés, en  
15 association avec un véhicule inerte.

20

25

30

35

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

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

FR 9009677  
FA 445131

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	BULLETIN OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN, vol. 43, no. 6, 1970, page 1910; Y. MATSUI et al.: "Stabilization of hydroperoxides by means of the formation of inclusion compounds with beta-cyclodextrin" * Page 1910 *	1
A	FR-A-2 596 617 (ORSTOM, CNRS, INRA) * Revendications 7,8 *	1
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		C 07 C 409/00 C 08 B 37/00
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
02-04-1991		BONNEVALLE E. I. H.
<p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul                      Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie                      A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général                      O : divulgation non-écrite                      P : document intercalaire</p> <p>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                      .....                      &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>		

EPO FORM 1503 03.82 (P0413)