PCT ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE
Bureau international

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

(51) Classification internationale des brevets [6] : **A01N 65/00, 57/12, 37/36, 31/04**

A1

(11) Numéro de publication internationale: **WO 96/16548**

(43) Date de publication internationale: 6 juin 1996 (06.06.96)

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR95/01573

(22) Date de dépôt international: 29 novembre 1995 (29.11.95)

(30) Données relatives à la priorité:
94/14398 30 novembre 1994 (30.11.94) FR

(71) Déposant *(pour tous les Etats désignés sauf US)*: ACTION PIN [FR/FR]; 30, rue Gambetta, F-40100 Dax (FR).

(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants *(US seulement)*: BARRANX, Alain [FR/FR]; 10, rue du Bigné, F-40180 Oeyreluy (FR). BARSACO, Michel [FR/FR]; Résidence Rives-de-l'Adour C320, 6, rue de la Tannerie, F-40100 Dax (FR). DUFAU, Ghislain [FR/FR]; "La Grange aux Palombes", Route des Artificiers, F-40100 Dax (FR). LAUILHE, Jean-Paul [FR/FR]; 14, rue Jean-Jacques-Rousseau, F-40990 Saint-Paul-les-Dax (FR).

(74) Mandataire: LE GUEN, Gérard; Cabinet Lavoix, 2, place d'Estienne-d'Orves, F-75441 Paris Cédex 09 (FR).

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

Publiée
Avec rapport de recherche internationale.
Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.

(54) Title: DISINFECTING OR ANTISEPTIC COMPOSITION INCLUDING AT LEAST ONE TERPENE ALCOHOL AND AT LEAST ONE BACTERICIDAL ACIDIC SURFACTANT, AND USE THEREOF

(54) Titre: COMPOSITION DESINFECTANTE OU ANTISEPTIQUE COMPRENANT AU MOINS UN ALCOOL TERPENIQUE ET AU MOINS UN TENSIO-ACTIF ACIDE BACTERICIDE, ET UTILISATION D'UN TEL MELANGE

(57) Abstract

A quaternary-ammonium-free composition having bactericidal activity for both Gram positive and Gram negative bacteria, and including (i) at least one terpene alcohol and (ii) at least one bactericidal acidic surfactant such as an alkyl polyether carboxylic acid, an alkenyl polyether carboxylic acid, an alkylaryl polyether carboxylic acid or a phosphoric ester of an alkoxylated non-ionic surfactant, particularly a phosphoric mono- or diester, in acidic or partially neutralised form.

(57) Abrégé

La composition de l'invention possède une activité bactéricide à la fois sur les bactéries gram-négatif et gram-positif, sans contenir d'ammonium quaternaire, et comprend (i) au moins un alcool terpénique, et (ii) au moins un tensio-actif acide bactéricide tel que notamment un acide alkyl polyéther carboxylique, un acide alcényl polyéther carboxylique, un acide alkylaryl polyéther carboxylique ou un ester phosphorique de surfactant non-ionique alcoxylé, notamment un mono- ou di-ester phosphorique, sous forme acide ou partiellement neutralisée.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

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

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

"Composition désinfectante ou antiseptique comprenant au moins un alcool terpénique et au moins un tensio-actif acide bactéricide, et utilisation d'un tel mélange."

La présente invention concerne une composition désinfectante ou antiseptique à base d'alcool terpénique et possédant une activité bactéricide large spectre, c'est-à-dire à la fois sur les bactéries gram-positif et gram-négatif.

Selon la présente invention, on s'intéresse aux propriétés bactéricides des alcools terpéniques, notamment ceux présents dans les huiles essentielles ou l'huile de pin.

Les huiles de pin sont constituées par des mélanges d'alcools et de carbures terpéniques. Dans ces mélanges, les proportions d'alcools et de carbures terpéniques peuvent être dans un rapport de 20/80 à 95/5, préférentiellement 50/50 à 95/5. Les alcools terpéniques sont essentiellement composés d'alcools terpéniques monocycliques (terpinéols, terpinène-1 ol-4 ...) et en plus faible proportion d'alcools terpéniques tricycliques (fenchol, bornéol ...).

L'huile de pin est connue et employée pour ses propriétés bactéricides dans des compositions désinfectantes, dans des compositions nettoyantes et désinfectantes, ainsi que dans des compositions antiseptiques. Cependant, l'activité bactéricide de telles compositions est limitée aux bactéries gram-négatif.

En effet, les alcools terpéniques, en particulier ceux de l'huile de pin, en solution, en microémulsion ou en dispersion aqueuse, ne sont pas efficaces sur les microorganismes gram-positif, tout du moins sous les formes disponibles jusqu'à présent.

Pour obtenir un désinfectant ou un antiseptique présentant un large spectre d'efficacité antibactérienne, il faut donc utiliser en combinaison avec l'huile de pin, un ou plusieurs composés présentant une activité bactéricide contre les microorganismes gram-positif.

De façon classique, ces matières actives bactéricides sont

choisies parmi les ammoniums quaternaires, les dérivés phénoliques, les aldéhydes, etc. Ces composés présentent toutefois l'inconvénient majeur d'être trop dangereux à certaines concentrations et ne sont donc pas suffisamment inoffensifs vis-à-vis de l'utilisateur.

Pour préparer des compositions désinfectantes ou antiseptiques à large spectre d'efficacité n'utilisant pas de tels composés, il apparaît intéressant de rechercher d'autres associations avec les alcools terpéniques apportant les mêmes propriétés.

Les présents inventeurs ont découvert que l'association de certains tensio-actifs, ayant eux-mêmes des propriétés bactéricides contre les microorganismes gram-positif et gram-négatif, avec un alcool terpénique, permet d'atteindre ce but de façon remarquable.

La présente invention a donc pour objet une composition désinfectante ou antiseptique possédant une activité bactéricide à la fois sur les bactéries gram-positif et gram-négatif, ne contenant pas d'ammonium quaternaire, et comprenant (i) au moins un alcool terpénique, et (ii) au moins un tensio-actif acide bactéricide tel que notamment un acide alkyl polyéther carboxylique, un acide alcényl polyéther carboxylique, un acide alkylaryl polyéther carboxylique ou un ester phosphorique de surfactant non-ionique alcoxylé, sous forme acide ou partiellement neutralisée.

La présente invention fournit également des compositions nettoyantes désinfectantes à large spectre bactéricide comprenant les ingrédients mentionnés précédemment.

La composition selon l'invention peut comprendre avantageusement (i) un mélange d'alcools terpéniques, contenant notamment 30 à 100 % en poids d'alcools terpéniques monocycliques, de préférence 80 à 95 %. Elle peut comprendre en particulier un mélange contenant 70 à 100 % en poids de terpinéols, de préférence 80 à 90 %.

La composition peut également comprendre de façon avantageuse (i) un mélange comprenant au moins un alcool terpénique et

au moins un carbure terpénique.

De préférence, les proportions pondérales d'alcool(s) terpénique(s) et de carbure(s) terpénique(s) sont dans un rapport de 20/80 à 95/5, notamment 50/50 à 95/5.

En ce cas, on peut utiliser comme mélange (i) de l'huile de pin. Cette dernière peut être d'origine naturelle ou de synthèse, obtenue par exemple par hydratation catalytique de l'α-pinène.

L'autre composant important de la composition selon l'invention est un tensio-actif acide bactéricide (ii).

Lorsque l'agent tensio-actif acide (ii) est de type acide alkyl-, alcényl-, ou alkylaryl- polyéther carboxylique, la chaîne polyéther est avantageusement de type polyoxyéthylène, polyoxypropylène ou polyéther mixte dérivé de l'oxyde d'éthylène et de l'oxyde de propylène.

En particulier, on préfère les tensio-actifs de formule (A)

$$R - [O - (CH_2)_m]_n - O - CH_2 - COOH$$

dans laquelle R est choisi parmi un groupe alkyle en C_4-C_{22}, un groupe alcényle en C_{18}-C_{22}, et un groupe alkylaryle en C_6-C_{22} pour la chaîne alkyle, m peut valoir 2 ou 3 et n est compris entre 1 et 20.

Des tensio-actifs de choix sont les acides polyoxyéthylène carboxyliques, c'est-à-dire les composés de formule (A) où m vaut 2.

Un groupe alkyle en C_4-C_{22} peut être notamment un groupe butyle, héxyle, octyle, décyle, lauryle, tridécyle, palmityle, stéaryle, etc.

Un groupe alcényle en C_{18}-C_{22} peut être notamment un groupe oléyle, linoléyle, etc.

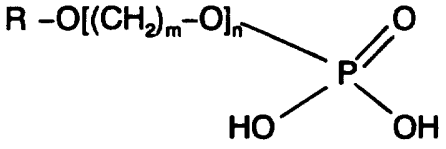
Un groupe alkylaryle en C_6-C_{22} pour la chaîne alkyle peut être notamment un groupe alkylphényle, en particulier un groupe octylphényle ou nonylphényle.

De tels agents tensio-actifs sont par exemple certains produits de marque AKYPO®, commercialisés par la Société CHEMY,

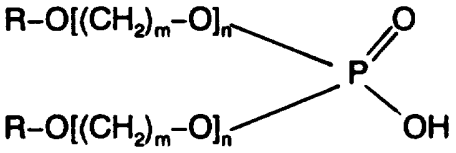
certains produits de marque SANDOPAN®, commercialisés par la Société SANDOZ, certains produits de marque REWOPOL®, commercialisés par la Société WITCO, certains produits de marque MARLINAT®, commercialisés par la Société HÜLS, certains produits de marque EMPIGEN®, commercialisés par la Société ALBRIGHT & WILSON et certains produits de marque BETADET®, commercialisés par la Société KAO CORPORATION.

Lorsque l'agent tensio-actif acide bactéricide (ii) est de type ester phosphorique de surfactant non-ionique alcoxylé, le surfactant non-ionique peut être notamment un surfactant éthoxylé, propoxylé ou éthoxylé-propoxylé. La chaîne de base hydrocarbonée du surfactant peut être de type alkyle ou alkyl aryle.

On peut mentionner, à titre d'illustration, les mono- ou di-esters phosphoriques, par exemple de formules respectives (B) et (C):



(B)



(C)

dans lesquelles R est un groupe alkyle en C_4-C_{20}, m vaut 2 ou 3 et n est compris entre 1 et 20.

Comme exemples d'esters phosphoriques, on peut citer certains produits de marque RHODAFAC®, commercialisés par la Société RHONE-POULENC.

Les tensio-actifs acides bactéricides utilisés peuvent être présents dans les compositions de l'invention exclusivement sous leur

forme acide, ou sous forme partiellement neutralisée, c'est-à-dire sous forme de mélange tensio-actif acide/tensio-actif neutralisé.

Avantageusement, la composition se présente sous forme d'un concentré émulsionnable ou diluable, comprenant simplement les matières actives terpéniques et tensio-actives, ou d'une dispersion, ou d'une microémulsion ou d'une solution dans l'eau des matières actives. Une telle composition aqueuse peut être obtenue notamment par dispersion, microémulsion, ou dilution dans l'eau d'un concentré émulsionnable ou diluable de matières actives.

De préférence, la composition comprend (i) de 2 à 90 %, en particulier 5 à 90 %, en poids d'alcool(s) terpénique(s), seul(s) ou en mélange avec un (des) carbure(s) terpénique(s), et (ii) de 2 à 50 %, en particulier 5 à 50%, en poids de tensio-actif(s) acide(s) bactéricide(s), le reste étant éventuellement constitué (iii) d'eau dans le cas d'une dispersion, d'une microémulsion ou d'une solution aqueuse.

Une composition particulièrement préférée comprend (i) 5 à 20 % en poids d'au moins un desdits composés terpéniques, notamment d'huile de pin, (ii) 5 à 20 % en poids de tensio-actif(s) acide(s) bactéricide(s), l'eau représentant le complément.

Les tensio-actifs décrits ci-dessus sont utilisés dans la composition de la présente invention non seulement en raison de leur activité bactéricide mais également en vertu de leur rôle émulsifiant ou solubilisant vis-à-vis des composés terpéniques qui sont ordinairement insolubles dans l'eau.

En outre, on peut également utiliser en supplément (iv) au moins un tensio-actif non bactéricide pour parfaire la dispersion, la microémulsion ou la solubilisation des composés terpéniques dans l'eau.

De même, on réalise avantageusement une solution, une microémulsion ou une émulsion de composé(s) terpénique(s) dans l'eau additionnée de tensio-actif(s) acide(s) bactéricide(s), en ajoutant à ce

mélange (v) au moins un co-solvant, notamment un co-solvant non bactéricide. Le co-solvant peut être avantageusement un alcool, notamment l'isopropanol ou l'éthanol, ou un éther de glycol.

Un co-solvant non bactéricide (v) ne joue dans la composition qu'un rôle d'adjuvant de solubilisation ou d'émulsification, mais il ne manifeste pas de propriétés bactéricides à la dose à laquelle il est amené par dilution de la composition désinfectante ou antiseptique à la dose d'efficacité de cette dernière.

De préférence, la quantité de co-solvant (v) représente 5 à 20 % du poids de la composition, plus particulièrement environ 10 % du poids de la composition.

Selon leurs teneurs en alcool terpénique et en tensio-actif acide bactéricide, les compositions désinfectantes ou antiseptiques seront efficaces contre les bactéries gram-négatif et gram-positif, à l'état pur ou à des doses d'utilisation faibles correspondant par exemple à une dilution de la composition à moins de 2 % en volume dans l'eau.

On note en particulier un effet de synergie inattendu entre l'huile de pin et les tensio-actifs de type acides polyéther carboxyliques ou esters phosphoriques de surfactants non-ioniques alcoxylés. En effet, la dose efficace d'une composition selon l'invention contenant une combinaison desdits ingrédients est sensiblement inférieure à la somme des quantités de chaque matière active, calculées sur la base de l'efficacité de chaque matière active prise isolément, nécessaires pour atteindre le même résultat.

Cet effet de synergie se manifeste à la fois pour l'activité contre les microorganismes gram-négatif et les microorganismes gram-positif.

La réduction de la dose de désinfectants ou d'antiseptiques offerte par la composition contenant une association synergique de matières actives bactéricides selon l'invention permet de réduire avanta-

geusement les rejets de matières liés à l'utilisation de la composition, en particulier lorsqu'il s'agit de nettoyants-désinfectants.

L'invention a donc également pour objet l'utilisation d'un tensio-actif choisi parmi les acides alkyl polyéther carboxyliques, les acides alcényl polyéther carboxyliques, les acides alkylaryl polyéther carboxyliques et les esters phosphoriques de surfactants non-ioniques alcoxylés, en association avec au moins un alcool terpénique, éventuellement en mélange avec au moins un carbure terpénique, en tant que mélange bactéricide dans une composition désinfectante ou antiseptique possédant une activité bactéricide à la fois contre les bactéries gram-négatif et gram-positif.

En outre, toutes les compositions à base d'alcool(s) terpénique(s), seul(s) ou en mélange avec un (des) carbure(s) terpénique(s), de la présente invention présentent l'avantage majeur de conserver leur efficacité bactéricide contre tous types d'organismes dans des conditions sévères d'utilisation. Ainsi, les compositions de l'invention restent efficaces lorsqu'elles sont utilisées en présence de substances interférentes, par exemple avec de l'eau dure ou pour nettoyer une surface souillée de matières organiques, notamment de protéines. Contrairement à l'usage avec des nettoyants désinfectants classiques, il n'est pas nécessaire d'augmenter la dose de matière active de manière importante pour obtenir une désinfection satisfaisante en milieux interférents.

Cette efficacité remarquable et surprenante, caractéristique des compositions selon la présente invention, va maintenant être mise en évidence dans les exemples suivants.

Exemple 1

Une composition nettoyante est préparée à partir d'huile de pin et d'acide lauryl polyoxyéthylène carboxylique conformément à l'invention.

L'acide lauryl polyoxyéthylène carboxylique est un tensio-actif bactéricide actif contre les bactéries gram-négatif et gram-positif.

Son efficacité bactéricide peut être mesurée conformément à la norme AFNOR NFT 72-151.

Deux souches bactériennes sont choisies parmi les souches AFNOR comme étant représentatives des bactéries gram-positif et gram-négatif habituellement résistantes aux désinfectants.

Pour les bactéries gram-négatif, on choisit *Pseudomonas aeruginosa*, reconnu pour sa résistance dans les essais sur les désinfectants (souche CIP A22 - Institut Pasteur).

Pour les bactéries gram-positif, on choisit *Enterococcus hirae* pour les mêmes raisons (souche CIP 5855 - Institut Pasteur).

En vue de l'essai, ces souches sont entretenues selon la norme AFNOR NFT 72-140.

L'efficacité bactéricide du tensio-actif, exprimée par la concentration minimale de matière active dudit tensio-actif qui tue les bactéries au sens de l'essai AFNOR NFT 72-151, est reportée dans le tableau 1 suivant.

TABLEAU 1

	Efficacité sur bactéries gram- *(Pseudomonas aeruginosa)*	Efficacité sur bactéries gram+ *(Enterococcus hirae)*
Concentration minimale d'acide lauryl polyoxyéthylène carboxylique (exprimé à 100 % de matière active)	0,8 % (8000 ppm d'actif bactéricide)	0,8 % (8000 ppm d'actif bactéricide)

La formulation de la composition nettoyante est la suivante (les pourcentages étant exprimés en % en poids de matière active) :

Acide lauryl polyoxyéthylène carboxylique	20 %
Huile de pin	20 %
Isopropanol	10 %
Eau	50 %.

L'acide lauryl polyoxyéthylène carboxylique utilisé est un produit commercialisé sous la marque MARLINAT® CM 100 par la Société HÜLS. La formule de cet agent tensio-actif est :

$$R - (O - CH_2 - CH_2)_{10} - O - CH_2 - COOH$$

où R est un groupe lauryle.

L'huile de pin utilisée est un produit commercialisé sous la marque DERTOL® 90 par la Société Les Dérivés Résiniques et Terpéniques, qui comprend un mélange d'alcools terpéniques et de carbures terpéniques dont la teneur en alcools terpéniques est comprise entre 88 et

93 %.

Les ingrédients sont mélangés jusqu'à obtention d'une microémulsion stable.

L'efficacité bactéricide de la composition de l'exemple 1 est également mesurée suivant la norme NFT 72-151.

Le résultat de l'essai est reporté dans le tableau 2 où l'efficacité de la composition est exprimée par la dilution maximale (en volume) de la composition dans l'eau distillée, qui permet de tuer les bactéries au sens de l'essai AFNOR NFT 72-151.

Dans chaque cas, on a porté dans le tableau la quantité d'actif bactéricide correspondant à cette dilution. Pour les essais sur bactéries gram-négatif, la quantité d'actif bactéricide correspond à la quantité totale d'huile de pin et de tensio-actif (qui présentent chacun une activité contre ce type de bactéries). Pour les essais sur bactéries gram-positif, seul le tensio-actif est pris en compte en tant qu'actif bactéricide, l'huile de pin seule ne présentant pas d'activité contre ce type de bactéries.

La composition est également soumise à un essai de détermination de l'efficacité bactéricide sur bactéries gram-négatif en présence d'eau dure (60° TH) et en présence de protéines suivant le protocole technique de la norme AFNOR NFT 72-171. Les résultats de cet essai figurent dans le tableau 3.

Exemple comparatif 1a

Une composition ne contenant pas d'huile de pin mais qui contient autant de tensio-actif acide bactéricide (acide lauryl polyoxyéthylène carboxylique) que la composition de l'exemple 1, est préparée et soumise à l'essai AFNOR NFT 72-151 comme dans l'exemple 1.

La formulation est la suivante (les pourcentages étant exprimés en % en poids de matière active) :

Acide lauryl polyoxyéthylène carboxylique	20 %
Isopropanol	10 %
Eau	70 %.

Les résultats de l'essai de détermination de l'efficacité bactéricide sont reportés dans le tableau 2.

Exemple comparatif 1b

Une composition ne contenant pas de tensio-actif acide bactéricide, mais qui contient autant d'huile de pin que la composition de l'exemple 1, est préparée et soumise à l'essai AFNOR NFT 72-151 comme dans l'exemple 1.

Pour réaliser l'émulsion, un tensio-actif est cependant nécessaire. On utilise un savon sodique d'acide gras du tall-oil qui ne présente pas de propriétés bactéricides.

La formulation est la suivante (les pourcentages étant exprimés en % en poids de matière active) :

Huile de pin	20 %
Savon sodique d'acide gras du tall-oil	20 %
Isopropanol	10 %
Eau	50 %.

Les résultats de l'essai de détermination de l'efficacité bactéricide sont présentés dans le tableau 2.

Exemple 2

Une autre composition répondant à la formulation suivante est préparée à partir des ingrédients de la composition de l'exemple 1, et soumise à l'essai AFNOR NFT 72-151.

Acide lauryl polyoxyéthylène carboxylique	20 %
Huile de pin	5 %

Isopropanol	10 %
Eau	65 %.

Les résultats de l'essai de détermination de l'efficacité bactéricide sont présentés dans le tableau 2.

TABLEAU 2

Composition	Efficacité sur bactéries gram- *(Pseudomonas aeruginosa)*	Efficacité sur bactéries gram+ *(Enterococcus hirae)*
Exemple 1	0,5 % 2000 ppm d'actif bactéricide total	0,5 % 1000 ppm d'actif bactéricide
Exemple 2	1 % 2500 ppm d'actif bactéricide total	1 % 2000 ppm d'actif bactéricide
Ex. comparatif 1a	4 % 8000 ppm d'actif bactéricide	4 % 8000 ppm d'actif bactéricide
Ex. comparatif 1b	2 % 4000 ppm d'actif bactéricide	inactive pas d'actif bactéricide

Les compositions des exemples 1 et 2 sont efficaces à des doses d'emploi faibles.

Les exemples comparatifs mettent en évidence l'effet de synergie entre l'huile de pin et le tensio-actif.

Ainsi, l'ajout d'huile de pin, inactive contre les bactéries gram-positif, au tensio-actif, permet de diminuer d'un facteur 8 la dose de tensio-actif bactéricide nécessaire à l'activité bactéricide contre les microorganismes gram-positif.

Par ailleurs, si les propriétés bactéricides de l'huile de pin et du tensio-actif étaient simplement additives, un mélange de 20 % de l'un et

de l'autre d'après les exemples 1a et 1b, ne serait pas efficace sur les bactéries gram-négatif, à une dose inférieure à 6000 ppm d'actif bactéricide total. Or la composition de l'exemple 1 reste efficace jusqu'à une dose de 2000 ppm d'actif bactéricide total.

TABLEAU 3

Composition de l'exemple 1	Efficacité sur bactéries gram- *(Pseudomonas aeruginosa)*
Eau dure (60 ° TH)	1 %
Protéines (albumine 1 % + extrait de levure 1 %)	3 %

La composition de l'exemple 1 est très efficace dans des conditions d'utilisation en milieux interférents.

Exemple 3

Cet exemple concerne la détermination de l'efficacité bactéricide de tensio-actifs de type esters phosphoriques de surfactants non-ioniques éthoxylés.

Comme dans l'exemple 1, de tels tensio-actifs sont soumis à l'essai AFNOR NFT 72-151.

Deux exemples de ces tensio-actifs sont les suivants :
RHODAFAC® RA-600, qui comprend un mélange de mono- et de di- ester phosphorique d'un alcool en C_8-C_{10} éthoxylé avec 6 moles d'oxyde d'éthylène,
RHODAFAC® RE-610, qui comprend un mélange de mono- et de di-ester phosphorique de nonylphénol éthoxylé,

produits commercialisés par la Société RHÔNE-POULENC.

Les résultats des essais de détermination de l'efficacité bactéricide sont présentés dans le tableau 4 suivant, exprimés comme dans le tableau 1 par la concentration minimale de matière active dudit tensio-actif qui tue les bactéries au sens de l'essai AFNOR NFT 72-151.

TABLEAU 4

Concentrations minimales d'esters phosphoriques (exprimés à 100 % de matières actives)	Efficacité sur bactéries gram- *(Pseudomonas aeruginosa)*	Efficacité sur bactéries gram+ *(Enterococcus hirae)*
Matière active du RHODAFAC® RA 600	0,04 % (400 ppm)	0,04 % (400 ppm)
Matière active du RHODAFAC® RE 610	0,2 % (2000 ppm)	0,4 % (4000 ppm)

Ces tensio-actifs peuvent être incorporés dans des compositions nettoyantes désinfectantes similaires à celles des exemples 1 et 2.

Exemple 4

Une composition nettoyante-désinfectante est préparée à partir d'huile de pin (DERTOL® 90) et du mélange de mono- et di-ester phosphorique de nonyl phénol éthoxylé, RHODAFAC® RE-610.

La formulation de la composition nettoyante-désinfectante est la suivante (les pourcentages étant exprimés en % en poids de matière active) :

RHODAFAC® RE-610	20 %
Huile de pin	20 %
Isopropanol	10 %
Eau	50 %.

Les ingrédients sont mélangés jusqu'à obtention d'une microémulsion stable.

L'efficacité bactéricide de cette composition est mesurée suivant la norme NFT 72-151, sur des bactéries gram-négatif.

Le résultat de l'essai est reporté dans le tableau 5 où l'efficacité de la composition est exprimée par la dilution maximale (en volume) de la composition dans l'eau distillée, qui permet de tuer les bactéries au sens de l'essai AFNOR NFT 72-151.

Exemple comparatif 4a

Une composition ne contenant pas d'huile de pin mais qui contient autant de tensio-actif acide bactéricide que la composition de l'exemple 4, est préparée et soumise à l'essai AFNOR NFT 72-151 comme dans l'exemple 4.

La formulation est la suivante (les pourcentages étant exprimés en % en poids de matière active) :

RHODAFAC® RE-610	20 %
Isopropanol	10 %
Eau	70 %.

Les résultats de l'essai de détermination de l'efficacité bactéricide sont reportés dans le tableau 5, qui reprend également les résultats de l'exemple comparatif 1b, correspondant à une composition sans tensio-actif bactéricide.

TABLEAU 5

Composition	Efficacité sur bactéries gram- *(Pseudomonas aeruginosa)*
Exemple 4	0,4 % 1600 ppm d'actif bactéricide total
Exemple comparatif 4a	1 % 2000 ppm d'actif bactéricide
Exemple comparatif 1b	2 % 4000 ppm d'actif bactéricide

La composition de l'exemple 4 est également efficace à une dose d'emploi faible.

Les exemples comparatifs mettent en évidence l'effet de synergie entre l'huile de pin et le tensio-actif.

Ainsi, si les propriétés bactéricides de l'huile de pin et du tensio-actif étaient simplement additives, un mélange de 20 % de l'un et de l'autre d'après les exemples 4a et 1b, ne serait pas efficace sur les bactéries gram-négatif à une dose inférieure à 3000 ppm d'actif bactéricide total. Or la composition de l'exemple 4 reste efficace jusqu'à une dose de 1600 ppm d'actif bactéricide total.

REVENDICATIONS

1. Composition désinfectante ou antiseptique, et éventuellement nettoyante, possédant une activité bactéricide à la fois sur les bactéries gram-positif et gram-négatif, ne contenant pas d'ammonium quaternaire, et comprenant (i) au moins un alcool terpénique, et (ii) au moins un tensio-actif acide bactéricide, tel que notamment un acide alkyl polyéther carboxylique, un acide alcényl polyéther carboxylique, un acide alkylaryl polyéther carboxylique ou un ester phosphorique de surfactant non-ionique alcoxylé, sous forme acide ou partiellement neutralisée.

2. Composition selon la revendication 1, comprenant (i) un mélange d'alcools terpéniques, contenant de 30 à 100 % en poids d'alcools terpéniques monocycliques.

3. Composition selon l'une des revendications 1 ou 2, comprenant (i) un mélange d'au moins un alcool terpénique et au moins un carbure terpénique.

4. Composition selon la revendication 3, dans laquelle les proportions pondérales d'alcool(s) terpénique(s) et de carbure(s) terpénique(s) sont dans un rapport de 20/80 à 95/5.

5. Composition selon l'une des revendications 3 ou 4, dans laquelle le mélange (i) est de l'huile de pin.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant (ii) un agent tensio-actif de formule (A)

$$R-[O-(CH_2)_m]_n-O-CH_2-COOH$$

dans laquelle R est choisi parmi un groupe alkyle en C_4-C_{22}, un groupe alcényle en C_{18}-C_{22}, un groupe alkylaryle en C_6-C_{22} pour la chaîne alkyle, m vaut 2 ou 3, et n est compris entre 1 et 20.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant (ii) un agent tensio-actif choisi parmi les esters phosphoriques de surfactants non-ioniques éthoxylés, propoxylés ou éthoxylés-propoxylés.

8. Composition selon la revendication 7, dans laquelle la chaîne de base hydrocarbonée du tensio-actif (ii) est de type alkyle ou alkylaryle.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant (i) de 2 à 90 % en poids d'au moins un alcool terpénique, éventuellement en mélange avec au moins un carbure terpénique, et (ii) de 2 à 50 % en poids de tensio-actif acide bactéricide, le reste étant éventuellement constitué (iii) d'eau.

10. Composition selon la revendication 9, comprenant (i) 5 à 20 % en poids d'huile de pin, (ii) 5 à 20 % en poids de tensio-actif bactéricide, l'eau représentant le complément.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant en outre (iv) au moins un tensio-actif non bactéricide.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant en outre (v) un co-solvant non bactéricide.

13. Composition selon la revendication 12, dans laquelle le co-solvant (v) est un alcool, notamment l'isopropanol ou l'éthanol, ou un éther de glycol.

14. Composition selon la revendication 12 ou 13, dans laquelle le co-solvant (v) est présent à raison de 5 à 20 % en poids de la composition.

15. Utilisation d'un tensio-actif choisi parmi les acides alkyl polyéther carboxyliques, les acides alcényl polyéther carboxyliques et les acides alkylaryl polyéther carboxyliques et les esters phosphoriques de surfactants non-ioniques alcoxylés, en association avec au moins un alcool terpénique, en tant que mélange bactéricide dans une composition désinfectante ou antiseptique possédant une activité bactéricide à la fois contre les bactéries gram-négatif et gram-positif.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter nal Application No
PCT/FR 95/01573

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 A01N65/00 A01N57/12 A01N37/36 A01N31/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 A01N 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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DD,A,294 635 (VEB CHEMIEKOMBINAT) 10 October 1991 see claim	1-5,7-15
X	EP,A,0 288 689 (AMERICAN CYNAMID) 2 November 1988 see claim 1 see page 3, line 22 - line 31	1-5,9-14
X	WO,A,89 01023 (INTERFACE RESEARCH CORPORATION) 9 February 1989 see page 7, paragraph 2 - page 8, paragraph 3 see page 6, paragraph 3	1,7,8,15

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
11 March 1996	27.03.96

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Decorte, D

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter ~al Application No
PC1/FR 95/01573

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CA,A,1 153 267 (AMERICAN CYANAMID) 6 September 1983 see claims 1,3,4 see page 5, line 1 - line 11 ---	1-5,9-14
A	DE,A,42 25 626 (HENKEL) 10 February 1994 see page 2, line 28 - line 44 -----	6

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ormation on patent family members

Interr .l Application No
PCI/FR 95/01573

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DD-A-294635		NONE		
EP-A-0288689	02-11-88	US-A-	4867898	19-09-89
		AT-T-	121771	15-05-95
		AU-B-	623850	28-05-92
		AU-B-	1334988	22-09-88
		CA-A-	1329103	03-05-94
		DE-D-	3853646	01-06-95
		DE-T-	3853646	08-02-96
		ES-T-	2070830	16-06-95
		ZA-A-	8802041	19-09-88
WO-A-8901023	09-02-89	AU-B-	2426688	01-03-89
		EP-A-	0486484	27-05-92
		JP-T-	2504401	13-12-90
		US-A-	5032310	16-07-91
CA-A-1153267	06-09-83	NONE		
DE-A-4225626	10-02-94	WO-A-	9403060	17-02-94
		EP-A-	0652704	17-05-95

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem· Internationale No
PC1/FR 95/01573

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 A01N65/00 A01N57/12 A01N37/36 A01N31/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 A01N 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)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DD,A,294 635 (VEB CHEMIEKOMBINAT) 10 Octobre 1991 voir revendication ---	1-5,7-15
X	EP,A,0 288 689 (AMERICAN CYNAMID) 2 Novembre 1988 voir revendication 1 voir page 3, ligne 22 - ligne 31 ---	1-5,9-14
X	WO,A,89 01023 (INTERFACE RESEARCH CORPORATION) 9 Février 1989 voir page 7, alinéa 2 - page 8, alinéa 3 voir page 6, alinéa 3 ---	1,7,8,15
X	CA,A,1 153 267 (AMERICAN CYANAMID) 6 Septembre 1983 voir revendications 1,3,4 voir page 5, ligne 1 - ligne 11 --- -/--	1-5,9-14

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

[X] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
11 Mars 1996	27.03.96

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Decorte, D

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

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 95/01573

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	DE,A,42 25 626 (HENKEL) 10 Février 1994 voir page 2, ligne 28 - ligne 44 -----	6

1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs a[illegible]nbres de familles de brevets

Der[illegible] Internationale No
PCT/FR 95/01573

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
DD-A-294635		AUCUN		
EP-A-0288689	02-11-88	US-A-	4867898	19-09-89
		AT-T-	121771	15-05-95
		AU-B-	623850	28-05-92
		AU-B-	1334988	22-09-88
		CA-A-	1329103	03-05-94
		DE-D-	3853646	01-06-95
		DE-T-	3853646	08-02-96
		ES-T-	2070830	16-06-95
		ZA-A-	8802041	19-09-88
WO-A-8901023	09-02-89	AU-B-	2426688	01-03-89
		EP-A-	0486484	27-05-92
		JP-T-	2504401	13-12-90
		US-A-	5032310	16-07-91
CA-A-1153267	06-09-83	AUCUN		
DE-A-4225626	10-02-94	WO-A-	9403060	17-02-94
		EP-A-	0652704	17-05-95