

(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
14 janvier 2010 (14.01.2010)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2010/004161 A2

(51) Classification internationale des brevets :

A01N 59/00 (2006.01) C02F 1/72 (2006.01)
A01N 37/16 (2006.01) A01P 1/00 (2006.01)
A01N 25/22 (2006.01) A01N 37/02 (2006.01)
A61L 2/18 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2009/051196

(22) Date de dépôt international :

23 juin 2009 (23.06.2009)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

0854301 26 juin 2008 (26.06.2008) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
ORBECO, INC. [US/US]; 1232 Washington Street,
Suite A, San Francisco, California 94108-1021 (US).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) :
WILMOTTE, Rémi [FR/FR]; 10 Rue de La Garenne,
F-51140 Chalons Sur Vesle (FR).

(74) Mandataire : **DENJEAN, Eric**; Cabinet Laurent &
Charras, Le Contemporain, 50 Chemin de la Bruyère,
F-69574 Dardilly Cédex (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), eurasién (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, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport (règle 48.2.g))

(54) Title : H<SB>2</SB>O<SB>2</SB>-BASED AQUEOUS BIOCIDAL COMPOSITION, METHOD OF MANUFACTURE AND USE

(54) Titre : COMPOSITION AQUEUSE BIOCIDALE À BASE DE H₂O₂, PROCÉDÉ DE FABRICATION ET UTILISATION

(57) Abstract : Aqueous oxidizing biocidal composition, comprising hydrogen peroxide (H₂O₂), an RCO₂H/RCO₃H mixture wherein R is an aliphatic C₁-C₆ residue containing a saturated or unsaturated, linear or branched hydrocarbon chain and a catalyst allowing the dismutation of the H₂O₂/RCO₂H/RCO₃H mixture, characterized in that the catalyst is complexed with glutamic N,N-diacetic acid or one of its salts.

(57) Abrégé : Composition aqueuse oxydante biocide, comprenant du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), un mélange RCO₂H/RCO₃H où R est un reste aliphatique en C₁-C₆ à chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée et un catalyseur permettant la dismutation du mélange H₂O₂/RCO₂H/RCO₃H, caractérisée en ce que le catalyseur est complexé avec de l'acide glutamique N,N-diacétique ou un de ses sels.

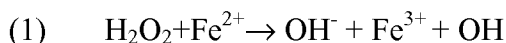


WO 2010/004161 A2

COMPOSITION AQUEUSE BIOCIDES A BASE DE H₂O₂, PROCEDE DE FABRICATION ET UTILISATION

L'invention a pour objet une composition aqueuse biocide, à base de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) et d'un mélange acide carboxylique / peracide carboxylique du type RCO₂H/RCO₃H. Elle concerne également un procédé de fabrication de ladite composition, de même que son utilisation dans le domaine de la désinfection, de l'hygiène et/ou de la dépollution, d'une part, et dans le domaine du traitement de surface (en particulier le nettoyage, le décapage et/ou la passivation), d'autre part.

Les solutions désinfectantes contenant le mélange H₂O₂/RCO₂H/RCO₃H ont à la fois un pouvoir oxydant et un pouvoir réducteur et peuvent subir une dismutation du peroxyde d'hydrogène selon la réaction suivante : $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Cette réaction, thermodynamiquement possible est lente (plusieurs jours). C'est la raison pour laquelle le peroxyde d'hydrogène est commercialement disponible sous forme stabilisée avec de l'acide phosphorique, des pyrophosphates, acides pyridine carboxyliques, sels de Sn⁴⁺. Pour accélérer la cinétique de réaction il est indispensable de catalyser la réaction. Cette catalyse est illustrée par la réaction connue dite de Fenton :



En présence de catalyseur, la réaction de dismutation du peroxyde d'hydrogène est instantanée et sa réduction entraîne la formation de l'ion hydroxyle, l'un des états les plus oxydants de l'oxygène.

Le document US 5 521 056 décrit une composition de blanchiment utilisée dans le domaine de la photographie couleur. La composition contient essentiellement un peracide ainsi qu'un complexe ternaire constitué d'ions ferriques, d'un ligand polydentate et d'un ligand carboxylate. L'exemple 12 montre l'effet limité sur l'amélioration du taux de blanchiment d'une composition contenant du peroxyde d'hydrogène et un complexe EDTA non biodégradable/nitrate ferrique au regard d'une même composition contenant en plus, de l'acide pyridinedicarboxylique constituant le complexe ternaire.

Le document EP 1 175 149 B9 décrit une composition désinfectante comprenant, en tant que catalyseur, des ions de métaux de transition avec leurs différentes valences. Les compositions décrites contiennent des agents stabilisant le peroxyde d'hydrogène permettant de limiter la dégradation lente de H₂O₂ au contact des ions calcium de l'eau. Les agents stabilisants utilisés sont soit l'acide phosphorique, soit l'acide pyridine carboxylique, en fonction de la nature de

l'ion métallique. Ces agents stabilisants garantissent effectivement les effets nocifs du calcium de l'eau sur H_2O_2 mais ne permettent pas d'éviter la dismutation de H_2O_2 provoquée par la présence des ions métalliques. Cela implique donc que, dès que le mélange $H_2O_2/RCO_2H/RCO_3H$ est en contact avec un des éléments cités (sous forme ionisée), il y a
5 décomposition du mélange et production des radicaux libres oxygénés. En d'autres termes, il est impossible de conserver les solutions désinfectantes et les solutions ne peuvent être utilisées qu'après mélange extemporané avec les catalyseurs, ce qui rend leur utilisation extrêmement complexe et leur transport difficile. C'est ce que confirment les exemples de réalisation divulgués dans ce document montrant l'effet désinfectant meilleur de compositions
10 contenant des ions Ag^{2+} , MoO_4^{2-} , VO_3^- , VO_2^+ , V^{5+} , WO_4^{2-} , au regard de compositions de l'art antérieur contenant Ag^+ , les compositions étant testées immédiatement après fabrication.

En d'autres termes, le problème que se propose de résoudre l'invention est de mettre au point des solutions biocides et biodégradables, à base d'un mélange $H_2O_2/RCO_2H/RCO_3H$ et de
15 catalyseur, qui soient stables dans le temps, c'est-à-dire qui ne conduisent pas à une dismutation du peroxyde d'hydrogène au pH de stockage de la solution compris entre 1 et 8.5.

Pour ce faire, le Demandeur a mis au point des solutions dans lesquelles les ions métalliques sont complexés avec un ligand spécifique de manière stable dans une large plage de pH
20 (comprise entre 1 et 8.5) en fonction du choix du catalyseur, la libération des ions et donc la catalyse de la réaction de dismutation du mélange n'étant déclenchée qu'après destruction ou modification des complexes formés, par dilution de la composition et/ou variation de pH, déterminées en fonction de l'utilisation finale.

Plus précisément, l'invention a pour objet une composition aqueuse oxydante biocide comprenant du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) stabilisé ou non, un mélange RCO_2H/RCO_3H où R est un reste aliphatique en C_1-C_6 à chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée et un catalyseur permettant la dismutation du mélange $H_2O_2/RCO_2H/RCO_3H$.

La composition se caractérise en ce que le catalyseur est complexé avec au moins un ligand, avantageusement un seul ligand, en l'espèce, l'acide glutamique N,N-diacétique ou un de ses sels.

En pratique, le pKa du ligand a une valeur la plus élevée possible, en pratique, supérieure à 7,
35 avantageusement supérieure à 9.

En d'autres termes l'invention consiste à avoir mis au point une composition dont l'effet désinfectant est déclenché uniquement au moment de l'utilisation, par dilution et ou variation

de pH. En effet, d'une manière générale, pour des problèmes liés au risque d'explosion, la composition aqueuse selon l'invention contient une teneur en H_2O_2 qui est inférieure ou égale à 60 % en poids par rapport au poids de ladite composition, avantageusement de l'ordre de 30% en poids. Ainsi la composition est susceptible d'être diluée au moment de l'utilisation, en fonction des applications envisagées comme il sera vu par la suite.

L'opération de dilution entraîne une variation du pK_a du couple ligand/catalyseur et une variation du potentiel redox et donc la création d'une série de complexes caractérisés par des constantes de dissociation successives de valeur décroissante. Les complexes formés sont modifiés par dilution selon la loi d'Ostwald libérant ainsi le catalyseur à des degrés d'oxydation croissants en fonction de la valeur du pH de la solution et de la nature dudit catalyseur. Pour un catalyseur donné, la libération du catalyseur permet ainsi d'initier la dismutation du mélange $H_2O_2/RCO_2H/RCO_3H$ dans une plage de pH spécifique.

La constante de dissociation du couple ligand/catalyseur (pK_d) au moment du stockage devra donc être la plus élevée possible. En pratique, le pK_d du couple ligand/catalyseur dépend dans la plupart des cas de la relation pK_a/pH . Selon l'invention, on réduira l'effet de dissociation du pH en ajoutant un excès de ligand.

De manière constante, le pH de la composition avant utilisation c'est-à-dire pendant le stockage est, en pratique, compris entre 1 et 8,5, avantageusement entre 1 et 6. En effet, il est parfaitement connu qu'au-delà de pH 8,5, c'est-à-dire à pH alcalin, le mélange de peroxyde d'hydrogène et d'acide acétique est instable et se décompose immédiatement.

Par ailleurs, plus le potentiel redox de la composition est élevé et plus l'effet désinfectant est efficace. L'objectif de l'invention est donc de réduire le plus possible le mélange $H_2O_2/RCO_2H/RCO_3H$ au moment de l'utilisation, de sorte à obtenir un degré d'oxydation de l'oxygène le plus élevé possible. Selon l'invention, le potentiel d'oxydoréduction du catalyseur est avantageusement compris entre ± 0.69 V correspondant à la valeur du potentiel redox du couple O_2/H_2O_2 et $\pm 2,10$ V correspondant à la valeur du potentiel redox du couple $H_2O_2-RCO_2H-RCO_3H/H_2O$. De manière générale, dans la mesure où le potentiel redox des complexes formés varie proportionnellement à la stabilité du complexe ligand /ion, il est possible de stabiliser de façon préférentielle un ion à une valence privilégiée en fonction du domaine de prédominance ligand/ion.

Pour ce faire, le catalyseur est soit un métal de transition et/ou un alcalinoterreux issu d'une source L fournissant lesdits ions, soit une huile essentielle.

Lorsqu'il s'agit d'un métal de transition et/ou d'un alcalinoterreux, les ions issus de la source L sont choisis dans le groupe comprenant Ag^{3+} , Mn^{4+} , Ag^+ , Ag^{2+} , V^{4+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Au^+ , Cu^+ , Cu^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Mn^{2+} , Au^{3+} , Mn^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mo^{3+} , Mo^{6+} , Mg^{2+} . Bien entendu, les ions peuvent être utilisés seuls ou en mélange. La source L se présente soit sous la forme d'un sel dans lequel le métal de transition est à son degré d'oxydation maximal, soit sous la forme d'un oxyde du métal, si l'oxyde est soluble dans les acides.

Dans un mode de réalisation préféré, les ions complexés sont : le fer et/ou le molybdène et/ou l'argent et/ou le cobalt et/ou le cuivre.

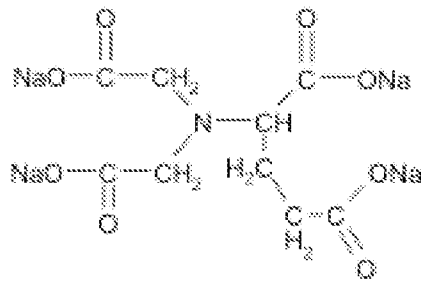
Les ions de charge positive sont adsorbés par la membrane cellulaire des bactéries chargées négativement rendant celle-ci perméable : il y a élimination des lipopolysaccharides de la membrane des bactéries Gram négative. Ils réagissent ensuite sur les fonctions sulfhydriles des enzymes entraînant la formation de sulfures métalliques. Les ligands du type chélates en excès par rapport aux ions métalliques potentialisent ces actions.

Les complexes contenant du Molybdène sont particulièrement intéressants car le molybdène joue un grand rôle dans le cycle naturel des éléments: nitrogénase ou ptéridines. Il peut être utilisé seul ou en association avec les autres métaux cités permettant ainsi une plus grande diversité de formulation en fonction des cibles à atteindre. Les complexes formés avec Mo permettent de catalyser les réactions d'oxydation jusqu'à un pH de 8,5. En outre, le Molybdène ne présente, aux doses utilisées, aucune toxicité. Par ailleurs et surtout, le Demandeur a constaté que la présence de molybdène, une fois libéré, conduisait à la production de l'espèce la plus oxydante de l'oxygène, à savoir l'oxygène singulet $^1\text{O}_2$. Ce mode de réalisation est plus particulièrement décrit dans les exemples.

Lorsque le catalyseur est une huile essentielle, ladite huile est avantageusement choisie dans le groupe comprenant, du potentiel rédox le plus élevé au potentiel rédox le plus faible, Romarin > lavande luisleri > immortelle > cannelle écorce > sauge α > thuyone > citron limo > clou de girofle > origan carva > sarriette > Montana > thym thymol > origan. A titre d'exemple, les huiles essentielles de romarin contenant des composés oxydés de terpène ont un potentiel redox élevé permettant d'engendrer à un pH déterminé la dismutation du mélange $\text{H}_2\text{O}_2/\text{RCO}_2\text{H}/\text{RCO}_3\text{H}$. De plus, l' α Pinène contenu s'oxydant facilement en un acide cétonique (l'acide pinonique), la catalyse à pH voisin de 4 pourra devenir effective. Le potentiel redox de ces huiles essentielles a particulièrement été étudié par le professeur Claude Vincent (traité de Bioelectronique éditions Marco Dutteur 1996).

Selon l'invention, les huiles essentielles sont avantageusement utilisées sous forme émulsionnée dans un tensioactif anionique.

Selon une caractéristique essentielle de l'invention, l'agent chélatant est l'acide glutamique diacétique et ses sels. Avantageusement l'agent chélatant est le GLDA : L-Acide Glutamique, N,N-diacétique acide, sel tétrasodique correspondant au numéro Cas N° 51981-21-6 et présentant la formule suivante :



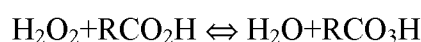
Ce ligand présente l'avantage d'être biodégradable et possède en outre une certaine activité bactéricide sur les bactéries Gram + et Gram -. Par ailleurs, il a une stabilité équivalente à celle de l'EDTA et du NTA : pKa GLDA = 9,4 ; pKa NTA = 9,7 ; pKa EDTA = 10,2 dans une très large plage de pH. Les ions mentionnés précédemment peuvent tous être complexés en étant relargués au moment de la dismutation, dans des zones de pH précises et à des dilutions déterminées permettant de réaliser des solutions désinfectantes très stables dans le temps. Les caractéristiques des pKa du GLDA sont les suivantes : pKa¹ : 9,4 ; pKa² : 5,0 ; pKa³ : 3,5 ; pKa⁴ : 2,6. Chacun des complexes formés entre le ligand GLDA et un métal de transition ou le magnésium possède une zone de stabilité propre en fonction du pH, de pH = 1 à pH = 13.

Avantageusement, le complexe catalyseur / ligand est le complexe Mo/GLDA.

Le rapport ligand/catalyseur sera déterminé en fonction de la cinétique de libération souhaitée du catalyseur. Ainsi, le ligand sera en excès par rapport au catalyseur si l'on souhaite retarder la libération du catalyseur dans sa forme la plus oxydée jusqu'à une dilution avancée.

En pratique, le complexe catalyseur/ligand a une concentration comprise entre $1.10^{-4} \text{ gL}^{-1}$ et $50.10^{-2} \text{ gL}^{-1}$.

S'agissant ensuite de l'acide acétique, eu égard à la réaction d'équilibre :



les quantités respectives de RCO_3H et RCO_2H dans le mélange $\text{RCO}_3\text{H}/\text{RCO}_2\text{H}$ ne sont pas critiques. Il suffit d'avoir en contact dans H_2O soit H_2O_2 et RCO_3H soit H_2O_2 et RCO_2H pour obtenir un mélange ternaire $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{RCO}_3\text{H} + \text{RCO}_2\text{H}$ dès lors que H_2O_2 est en excès par rapport au couple $\text{RCO}_2\text{H}/\text{RCO}_3\text{H}$. Aussi il suffit en quelque sorte d'incorporer :

- 5 - (i) RCO_2H en présence de H_2O_2 , ou
 - (ii) RCO_3H (qui à l'état concentré contient généralement H_2O_2 et RCO_2H),
dans H_2O , pour obtenir à l'équilibre l'ensemble $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{RCO}_3\text{H} + \text{RCO}_2\text{H}$.

Comme indiqué plus haut, le couple R du couple acide/peracide représente un reste
10 aliphatique en $\text{C}_1\text{-C}_6$ à chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée. De
façon avantageuse, on fera appel à un groupe R à chaîne hydrocarbonée linéaire saturée telle
que CH_3 , CH_3CH_2 ou $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4$ ou à un groupe R à chaîne hydrocarbonée linéaire insaturée
telle que notamment $\text{CH}_3\text{-CH=CH}$, $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_2$ ou $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH=CH}$. Les groupes
R préférés sont (selon un ordre de préférence croissant) : $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH=CH}$, CH_3CH_2 ou
15 CH_3 . D'une manière générale, on préfère le couple $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ (i.e. R = méthyle) au
couple $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_3\text{H}$ (i.e. R = éthyle) dès lors que le premier couple est plus
actif que le second en tant que moyen désinfectant/dépolluant dans la composition aqueuse
selon l'invention. De façon avantageuse, dans la composition aqueuse selon l'invention, le
rapport pondéral B/A du mélange $\text{RCO}_2\text{H}/\text{RCO}_3\text{H}$ au peroxyde d'hydrogène sera compris
20 entre 0,15/1 et 0,85/1. De préférence, ce rapport pondéral sera compris entre 0,5/1 et 0,7/1.

Par ailleurs, la solution aqueuse est avantageusement constituée d'eau déminéralisée
(conductivité ≤ 10 microsiemens).

25 Pour disposer d'une composition utilisable dans divers domaines, il est nécessaire d'adapter la
mouillabilité des solutions aux problèmes rencontrés, en incorporant dans la composition au
moins un agent mouillant. A la surface d'un liquide, les forces sont dirigées au coeur du
liquide de sorte que la surface libre tend vers un minimum. Les tensioactifs ont pour propriété
fondamentale de s'adsorber, en surface aux interfaces des corps en présence. Leur
30 concentration sera donc plus importante sur ces sites privilégiés qu'au sein de la solution. Il
en résulte deux types d'effets pouvant intervenir séparément ou simultanément :

- diminution d'une ou plusieurs forces de liaison aux interfaces du système considéré (par
exemple eau-huile, huile-métal ou métal- eau),
- adsorption aux interfaces avec une stabilisation de celles-ci.

35

Ces deux facteurs entraînent un abaissement de la tension superficielle par rapport au milieu
liquide.

Les propriétés des tensioactifs étant déterminées par leur structure amphiphile, leur choix comme additif dépendra à la fois de leur comportement dans la solution très oxydante de l'invention et des propriétés superficielles des matériaux, au sens large du terme, sur lesquels la solution est appliquée. Selon l'invention, la composition contient des tensioactifs anioniques, non-ioniques ou amphotères, dans la plupart des cas à usage alimentaire autorisé. Pour toutes les applications liées à la désinfection ou à la stérilisation, les tensioactifs mis en œuvre sont avantageusement biodégradables.

Dans le cas d'adjonction d'huiles essentielles en tant que catalyseur, les tensio-actifs utilisés présentent en outre des propriétés émulsifiantes.

Avantageusement, l'agent mouillant est le ricinoléate de glycérine 30 fois éthoxylé.

En pratique, le rapport pondéral de l'agent mouillant au peroxyde d'hydrogène est avantageusement compris entre 0,00005/1 et 0,01/1. De façon pratique, ce rapport pondéral sera encore plus avantageusement de l'ordre de 0,005/1.

On peut également additiver la solution avec des produits spécifiques jouant le rôle d'inhibiteur de corrosion : ces produits se déposent directement ou sous forme de divers composés à la surface du métal qui se trouve ainsi protégé contre l'action corrosive du milieu. Les deux mécanismes essentiels de cette protection sont la passivation et l'adsorption. De nombreux inhibiteurs de corrosion sont utilisables sans que la liste soit exhaustive. La plupart agissent par inhibition stérique, limitant la surface de contact entre la solution et le métal à protéger. Parmi les inhibiteurs utilisables on peut citer les polyamines oxydées ou non, le nitrite de dicyclohexamine, le benzotriazole les organophosphates etc.

Lorsque l'on souhaite détruire plus particulièrement les biofilms, la composition de l'invention contient, en tant d'inhibiteur de corrosion préféré, le DMAD : inhibiteur de corrosion à base de diméthylamides d'acides gras insaturés à longue chaîne commercialisé par BUCKMAN. Cet inhibiteur peut être mis en œuvre dans tous les circuits fermés telles les tours de refroidissement à un dosage de 50 à 300ppm selon les types de corrosion et les biofilms rencontrés.

La composition peut en outre contenir des parfums, tels que par exemple des huiles essentielles ou des essences synthétiques à base nitrile dont les potentiels redox sont en accord avec la composition de base, pour masquer si besoin est, l'odeur de l'acide acétique.

L'invention a également pour objet le procédé de fabrication de la composition précédemment décrite selon lequel :

- on introduit lentement dans une solution aqueuse de H_2O_2 en excès stabilisé ou non, l'acide RCO_2H ,
- 5 - on laisse reposer la solution résultante obtenue jusqu'à ce que l'équilibre $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{RCO}_2\text{H} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{RCO}_3\text{H}$ soit établi,
- on prépare séparément le mélange catalyseur/ligand (GLDA) que l'on introduit ensuite dans la solution $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{RCO}_2\text{H} / \text{RCO}_3\text{H}$,
- on ajuste le pH de façon que le catalyseur complexé reste dans la zone de stabilité du
- 10 complexe catalyseur/ligand caractérisée par son pKa,
- on complète avec de l'eau déminéralisée pour atteindre la concentration en H_2O_2 souhaitée de la composition.

Selon le procédé, l' H_2O_2 stabilisé ou non a une concentration inférieure à 60 %. Par ailleurs,

15 le mélange avec l'acide RCO_2H est effectué lentement, sous agitation non turbulente, à concentration telle que l'on se trouve en dehors de la zone d'explosivité du mélange. Le cas échéant, on refroidit le mélange. La réaction d'équilibre est atteinte lorsque le potentiel redox est stabilisé, ce potentiel étant fonction du rapport $\text{H}_2\text{O}_2/\text{RCO}_2\text{H}$ sachant que le rapport $\text{RCO}_2\text{H}/\text{RCO}_3\text{H}$ au peroxyde d'hydrogène est généralement compris entre 0,5/1 et 0,85/1, ce

20 rapport étant fonction de la nature des souches bactériennes à détruire.

Selon une autre caractéristique, lorsque le catalyseur se présente sous la forme d'un ion d'un métal de transition ou un alcalinoterreux, on prépare la solution complexante à partir d'une

25 source L libérant des ions choisis dans le groupe comprenant Ag^{3+} , Mn^{4+} , Ag^+ , Ag^{2+} , V^{4+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Au^+ , Cu^+ , Cu^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Mn^{2+} , Au^{3+} , Mn^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mo^{3+} , Mo^{6+} , Mg^{2+} seul ou en mélange. En pratique, on introduit la solution catalyseur + ligand de façon que la concentration par rapport au mélange $\text{H}_2\text{O}_2/\text{RCO}_2\text{H}/\text{RCO}_3\text{H}$ du catalyseur complexé soit comprise entre 1.10^{-4} et $50.10^{-2} \text{ gL}^{-1}$.

30 Les utilisations de la composition aqueuse oxydante selon l'invention comprennent notamment la désinfection de l'eau pour la rendre potable, l'hygiène des locaux industriels et des piscines, la stérilisation à froid des instruments chirurgicaux et dentaires, la protection des plantes et des récoltes vis-à-vis des bactéries, moisissures, virus et parasites, la protection des poissons, des crustacés et des coquillages vis-à-vis des algues pathogènes telles que les

35 Euglena, la dépollution des sites miniers, et celles qui ont trait au nettoyage, au décapage et/ou à la passivation des surfaces métalliques (notamment les surfaces en acier ou en aluminium) ou non métalliques (notamment les surfaces en plastique ou céramique, les surfaces en plastique comprenant ici celles des panneaux de revêtement de sols ou de murs

qui sont exposés et généralement conçus en PVC, polyacrylate, polycarbonate ou autre). De façon avantageuse la composition destinée à la désinfection et l'hygiène sera obtenue par dilution d'une composition standard de façon à avoir une concentration en H_2O_2 de 1 à 2 % en poids.

5

De façon également avantageuse la composition destinée à la dépollution des sites miniers aura une teneur en H_2O_2 de 4 à 7,9 % en poids et sera diluée au moment de l'emploi jusqu'à une concentration finale d'utilisation inférieure ou égale à 1/100 (i. e. une teneur finale en H_2O_2 inférieure ou égale à 0,04 % en poids). Dans le domaine du traitement de surface, la composition aura avantageusement une teneur en H_2O_2 comprise entre 1 et 7,9 % en poids et comportera un rapport pondéral C/D inférieur à 1/1 et supérieur à 1/2.

10

De fait, la composition de l'invention peut être incorporée dans une solution ou autre forme plus complexe utilisée pour les applications ci-avant envisagée. A titre d'exemple, la composition de l'invention peut être incorporée au sein d'un gel pour mains. La même composition peut être incorporée au sein d'une solution désinfectante pour locaux industriels. L'avantage de l'invention est en quelle que sorte d'avoir mis au point un même noyau désinfectant qui puisse être formulé pour différentes applications.

15

20 L'invention et les avantages qui en découlent ressortiront bien des exemples qui suivent.

Préparation de la composition

Le procédé général préconisé comprend les étapes suivantes :

25 dans une cuve en acier inoxydable type 316L passivé introduire du H_2O_2 stabilisé de concentration inférieure à 60 % ;

1- introduire lentement, sous agitation non turbulente l'acide RCO_2H à concentration telle que l'on se trouve en dehors de la zone d'explosivité du mélange, refroidir si nécessaire ;

30 2- attendre que la réaction d'équilibre se termine ;

3- préparer la solution complexante à partir d'une source de l'un des métaux cité en y ajoutant un excès de ligand par rapport au catalyseur;

4- introduire la solution ligand +cation complexé de façon que la concentration par rapport au mélange $H_2O_2/RCO_2H/RCO_3H$ du cation complexé soit comprise entre

35 1.10^{-4} et $20.10^{-3} gL^{-1}$;

- 5- ajuster le pH de façon que le cation complexé reste dans la zone de stabilité du complexe ;
- 6- compléter avec de l'eau déminéralisée pour atteindre la concentration voulue de la préparation.

5

Exemple 1 : préparation quand la source (S) libère du Fe^{2+} :

a - Préparer une solution mère selon la méthode précédente de façon à obtenir à l'équilibre une solution contenant :

- 10 i. H_2O_2 : 300 gL^{-1}
 ii. CH_3COOH : 80 gL^{-1}
 iii. CH_3COOOH : 5 gL^{-1}

Le pH de la solution résultante est $\leq 2,5$

b - Préparation de la solution complexée contenant Fe^{2+} :

- 15 ○ dissoudre 20g de $\text{Fe SO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$ dans 1000 mL d'eau déminéralisée
 ○ complexer le Fe^{2+} par une fois et demi la quantité nécessaire de GLDA.

c – Introduire 1 mL de la solution complexée dans la solution mère ;

d - compléter à 1 litre avec de l'eau déminéralisée.

20 Aucune réaction de dismutation n'est constatée après le mélange.

Pour éliminer les légionelles d'une tour de refroidissement (Concentration de légionelles constatée : 10^5 alors que la concentration tolérée est de 10^3), après détartrage en milieu acide phosphorique le pH de l'eau de la tour de refroidissement est de 6.

25

On injecte par pompe doseuse dans le circuit d'alimentation de la tour de refroidissement 3mL/m^3 de la solution obtenue en (d). Le Fe^{2+} est libéré de son complexe avec le GLDA par la dilution et l'augmentation de pH , il y a dismutation du H_2O_2 et du CH_3COOOH sous l'action du catalyseur Fe^{2+} et formation de l'ion hydroxyle OH° , très oxydant, qui va détruire les légionelles.

30

Après 2 heures de contact avec la solution désinfectante, la concentration de légionelles est tombée à 10^2 . Inférieure à la quantité de 10^3 tolérée.

35

Exemple 2 : préparation quand la source (S) libère du Mo^{6+} et Mo^{3+}

a - Préparer une solution mère selon la méthode précédente de façon à obtenir à l'équilibre une solution contenant :

- iv. H_2O_2 : 280 gL
- v. CH_3COOH : 80 gL^{-1}
- vi. CH_3COOOH : 3 gL^{-1}

Le pH de la solution résultante est ajusté à 5.

5 b – Préparation de la solution complexée contenant Mo :

- dissoudre 20 g d'acide molybdique dans 700 mL d'eau déminéralisée ;
- complexer le Mo par deux fois la quantité nécessaire de ligand GLDA ;
- compléter à 1000mL avec de l'eau déminéralisée

c- Introduire 2 mL de la solution complexée dans la solution mère

10 La solution résultante est stable pendant 1 an.

On vérifie l'efficacité de cette solution désinfectante par brumisation selon la norme NFT 72-281 sur les souches suivantes :

- *Pseudomonas aeruginosa*
- *Staphylococcus aureus*
- 15 - *Streptococcus faecium*
- *Bacillus subtilis*
- *Candida albicans*
- *Penicillium verrucosum* var. *cyclopium*

souches auxquelles on ajoute *Acinetobacter baumani* résistante à de nombreux antibiotiques

20

La Norme impose une réduction bactérienne de 10^5 log.

Après essais, on constate que l'on obtient une réduction bactérienne de 10^8 log avec une solution résultante diluée à 300/1 et cela avec un temps de contact de seulement 10 minutes (la norme impose un temps de contact inférieur à 12 heures).

25

De tels résultats ne peuvent être obtenus avec l'oxydation par l'ion hydroxyle OH. L'étude de la solution en cours de réaction a montré qu'il y avait production de l'espèce la plus oxydante de l'oxygène : l'oxygène singulet $^1\text{O}_2$ (cette espèce a été détectée par HPLC et par sa luminescence propre dans l'infra-rouge à 1268 nm).

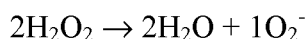
30

L'oxygène singulet s'est formé au cours des réactions suivantes catalysées par l'espèce MoO_4^{2-} libérée du complexe Mo/GLDA par la dilution selon la loi d'Ostwald :



($^1\text{O}_2$: Oxygène singulet très oxydant, 3O_2 : triplet de l'oxygène ou molécule d'oxygène peu oxydante).

35



Ces réactions d'oxydation ne se produisent que si les réactions sont catalysées par certains métaux de transition à leur degré d'oxydation maximum.

Exemple 3 : préparation quand la source (S) libère du V^{5+}

a – Préparation de la solution mère

i. H_2O_2 : 300 $g^{L^{-1}}$

introduire lentement ,100mL par minute

5 ii. CH_3COOH : 80 $g^{L^{-1}}$

Après réalisation de la réaction d'équilibre (24 H à 30 °C ou
8 jours à 20 °C il y a formation de

iii. CH_3COOOH : 5 $g^{L^{-1}}$

Le pH de la solution résultante est 2,5

10 b - Préparation de la solution complexée contenant V^{5+}

- dissoudre 35,72 g de V_2O_5 (soit 10 g de V) dans 1000 mL d'eau
deminéralisée

- complexer le V^{5+} par 112 g de GLDA (un excès de GLGA est
nécessaire pour la stabilité du complexe)

15

c - Introduire 5 mL de la solution complexée dans la solution mère ;

d - compléter à 1 litre avec de l'eau déminéralisée.

e –ramener le pH à 3

20 Aucune réaction de dismutation n'est constatée après le mélange dont la stabilité constatée est
supérieure à un an.

Pour éliminer les légionelles d'une tour de refroidissement (Concentration de légionelles
constatée : 10^5 alors que la concentration tolérée est de 10^3), après détartrage en milieu acide

25 phosphorique le pH de l'eau de la tour de refroidissement est de 6.

On injecte par pompe doseuse dans le circuit d'alimentation de la tour de refroidissement la
solution $3mL/m^3$ de la solution obtenue en (d). Le V^{5+} est libéré de son complexe avec le
GLDA par la dilution et l'augmentation de pH, il y a dismutation du H_2O_2 et du CH_3COOOH
30 sous l'action du catalyseur V^{5+} et formation de oxygène singulet (le plus réactif des
oxydants), qui va détruire les légionelles. Après 2 heures de contact avec la solution
désinfectante, la concentration de légionelles est tombée à 10. Inférieure à la quantité de 10^3
tolérée.

REVENDICATIONS

- 1/ Composition aqueuse oxydante biocide, comprenant du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), un mélange $\text{RCO}_2\text{H}/\text{RCO}_3\text{H}$ où R est un reste aliphatique en $\text{C}_1\text{-C}_6$ à chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée et un catalyseur permettant la dismutation du mélange $\text{H}_2\text{O}_2/\text{RCO}_2\text{H}/\text{RCO}_3\text{H}$, caractérisée en ce que le catalyseur est complexé avec de l'acide glutamique N,N-diacétique ou un de ses sels.
- 2/ Composition selon la revendication 1, caractérisé en ce que le pKa du ligand est supérieur à 7, avantageusement supérieur à 9.
- 3/ Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le potentiel d'oxydoréduction du catalyseur est compris entre ± 0.69 V correspondant à la valeur du potentiel rédox du couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ et $\pm 2,10$ V correspondant à la valeur du potentiel rédox du couple $\text{H}_2\text{O}_2\text{-RCO}_2\text{H-RCO}_3\text{H}/\text{H}_2\text{O}$.
- 4/ Composition selon la revendication 1, caractérisé en ce que le catalyseur est un métal de transition ou un alcalinoterreux issu d'une source fournissant des ions choisis dans le groupe comprenant Ag^{3+} , Mn^{4+} , Ag^+ , Ag^{2+} , V^{4+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Au^+ , Cu^+ , Cu^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Mn^{2+} , Au^{3+} , Mn^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mo^{3+} , Mo^{6+} , Mg^{2+} seul ou en mélange.
- 5/ Composition selon la revendication 4, caractérisé en ce que le catalyseur est un métal de transition issu d'une source fournissant des ions choisis dans le groupe comprenant le fer et/ou le molybdène et/ou l'argent et/ou le cobalt et/ou le cuivre.
- 6/ Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient un complexe Mo/GLDA en tant que complexe catalyseur / ligand.
- 7/ Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le catalyseur est une huile essentielle choisie dans le groupe comprenant romarin, lavande luisleri, immortelle, cannelle écorce, sauge α , thuyone, citron limo, clou de girofle, origan carva, sarriette, Montana, thym thymol, origan.
- 8/ Composition selon la revendication 1, caractérisé en ce que le ligand est le GLDA : L-Acide Glutamique, N,N-diacétique acide, sel tétrasodique.

9/ Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient en outre du ricinoléate de glycérine 30 fois éthoxylé en tant qu'agent mouillant.

10/ Procédé de fabrication de la composition objet de la revendication 1 selon lequel :

- 5 - on introduit lentement dans une solution aqueuse de H_2O_2 en excès stabilisé ou non, l'acide RCO_2H ,
- on laisse reposer la solution résultante obtenue jusqu'à ce que l'équilibre $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{RCO}_2\text{H} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{RCO}_3\text{H}$ soit établi,
- 10 - on prépare séparément le mélange catalyseur/ligand que l'on introduit ensuite dans la solution $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{RCO}_2\text{H} / \text{RCO}_3\text{H}$,
- on ajuste le pH de façon que le catalyseur complexé reste dans la zone de stabilité du complexe catalyseur/ligand caractérisée par son pK_a ,
- on complète avec de l'eau déminéralisée pour atteindre la concentration en H_2O_2 souhaitée de la composition.

15

11/ Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'on introduit la solution catalyseur + ligand de façon que la concentration par rapport au mélange $\text{H}_2\text{O}_2/\text{RCO}_2\text{H}/\text{RCO}_3\text{H}$ du catalyseur complexé soit comprise entre 1.10^{-4} et $50.10^{-2}.\text{g.L}^{-1}$.

20