



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1003944A3

NUMERO DE DEPOT : 9000935

Classif. Internat.: C08F

Date de délivrance : 22 Juillet 1992

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d' invention, notamment l' article 22;

Vu l' arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d' invention, notamment l' article 28;

Vu le procès verbal dressé le 02 Octobre 1990 à 10h50
à l' Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : INTEROX (Société Anonyme)
rue du Prince Albert 33, B-1050 BRUXELLES(BELGIQUE)

représenté(e)(s) par : MEYERS Liliane, SOLVAY - Département Prop. Indus., Rue de Ransbeek, 310 - 1120 BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : POLYMERES ORGANOPHOSPHONIQUES ET LEUR UTILISATION COMME STABILISANTS DE SOLUTIONS AQUEUSES DE PEROXYDE D'HYDROGENE.

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l' invention, sans garantie du mérite de l' invention ou de l' exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeur(s).

Bruxelles, le 22 Juillet 1992
PAR DELEGATION SPECIALE :

WUYTS L
Directeur.

Polymères organophosphoniques et leur utilisation comme stabilisants de solutions aqueuses de peroxyde d'hydrogène

La présente invention concerne des polymères organophosphoniques comportant des groupements hydroxyles ainsi qu'un procédé pour la fabrication de tels polymères.

Elle concerne aussi l'utilisation desdits polymères pour
5 stabiliser des solutions de peroxyde d'hydrogène contre la décomposition en oxygène et en eau.

On connaît depuis longtemps des polymères organophosphoniques où les groupements phosphoniques sont portés par une chaîne alkyle ou arylalkyle non substituée (Anbar M., St. John
10 G.A. et Scott A. C. "Organic Polymeric Polyphosphonates as Potential Preventive Agents of Dental Caries : In Vitro Experiments" Journal of Dental Research, 1974, 53(4), pages 867 à 878, * pages 869 et 870 *.

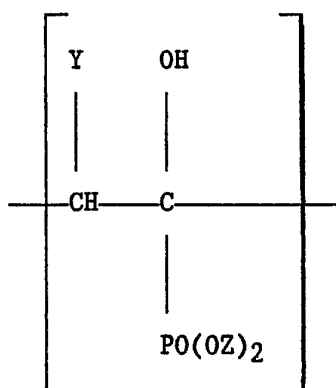
Le brevet luxembourgeois No 62270 au nom de SOLVAY & Cie
15 décrit un polymère organique constitué d'une chaîne alkyle substituée par des groupes hydroxyles et des groupes carboxyliques qui possède la propriété de séquestrer les ions métalliques.

Aucun de ces polymères n'est cependant capable de stabiliser
efficacement une solution concentrée de peroxyde d'hydrogène
20 contre la décomposition en oxygène et en eau lorsqu'elle est mise en présence d'ions métalliques.

L'invention remédie à cet inconvénient des produits connus en fournissant un produit nouveau capable de stabiliser
efficacement et pour de longues périodes des solutions de
25 peroxyde d'hydrogène concentrées contre la décomposition induite par des contaminations d'ions métalliques.

A cet effet, l'invention concerne des polymères organophosphoniques qui répondent à la formule générale suivante :

- 2 -



dans laquelle Y est un groupe méthyle, éthyle ou un atome d'hydrogène et Z représente un atome d'hydrogène, le groupe ammonium, un atome de métal alcalin ou de métal alcalino-terreux.

Parmi les polymères selon l'invention, les produits dans
 5 lesquels Y représente un groupe méthyle ou un atome d'hydrogène et où Z représente un atome de métal alcalin ou le groupe ammonium sont spécialement dignes d'intérêt, en particulier les poly- α -(hydroxyvinylphosphonates) de métal alcalin.

L'invention concerne aussi un procédé de fabrication desdits
 10 polymères selon lequel on réalise les trois étapes consécutives suivantes :

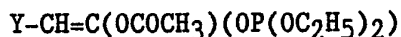
- synthèse d'un monomère par réaction d'un cétène avec du diéthylphosphite en présence d'un catalyseur acide;
- polymérisation en solution dans un solvant du monomère obtenu à
 15 la première étape, en présence d'un initiateur de radicaux libres;
- hydrolyse du polymère obtenu au moyen d'une solution concentrée d'acide inorganique ou de base inorganique.

Dans la première étape du procédé selon l'invention, on
 20 entend désigner par cétène un composé de structure hétérocumulène Y-CH=C=O dans laquelle Y représente un atome d'hydrogène, le groupe méthyle ou le groupe éthyle. Le dérivé dans lequel Y représente un atome d'hydrogène, appelé cétène proprement dit, convient particulièrement bien.

25 Le diéthylphosphite est un ester de l'acide phosphoreux qui répond à la formule de structure suivante : $\text{HO-P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$.

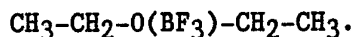
Le monomère obtenu à la première étape du procédé selon

l'invention est un diéthyl-1-acétoxyalkénylphosphonate qui répond à la formule :



Y représentant un atome d'hydrogène, le groupe méthyle ou le groupe éthyle.

5 Le catalyseur employé dans la première étape appartient à la catégorie des catalyseurs acides. Tout acide inorganique donneur de protons ou les acides de Lewis bien connus par eux-mêmes tels que, par exemple, l'acide sulfurique, le trichlorure d'aluminium, le trifluorure de bore et le trifluorure d'antimoine peuvent être
10 employés. Les complexes de coordination que forment les acides de Lewis avec les éthers-oxydes sont eux aussi bien adaptés pour catalyser la réaction de synthèse du monomère. Les complexes des acides de Lewis avec le diéthyléther conviennent particulièrement bien et, en particulier, l'étherate de trifluorure de bore de
15 formule :



La première étape se fait en phase liquide par introduction du cétène dans le diéthylphosphite contenant le catalyseur dissous. La présence d'un solvant inerte représente une variante intéressante. Par solvant inerte, on entend tout solvant qui
20 n'interfère pas avec les réactifs utilisés ni avec le catalyseur. Des exemples de tels solvants sont les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques liquides dans les conditions de la réaction, les éthers aliphatiques tels que l'éthyléther et les solvants chlorés tels que le tétrachlorure de carbone. Le toluène est un solvant
25 qui convient particulièrement bien.

La température de la première étape n'est pas une variable critique par elle-même. Lorsqu'on travaille à pression atmosphérique, elle doit être choisie dans chaque cas d'espèce en fonction du cétène mis en oeuvre de façon à assurer un bon
30 contact entre le cétène et le diéthylphosphite. Dans les cas où le cétène employé se trouve à l'état gazeux, il est recommandé de modérer la température de la réaction pour maintenir une solubilité suffisante du cétène dans le milieu réactionnel. Il est aussi possible de travailler à des pressions supérieures à la

pression atmosphérique.

La polymérisation du monomère obtenu à la première étape se fait de préférence par voie radicalaire sous atmosphère d'un gaz inerte tel que l'azote, en solution dans un solvant et en
5 présence d'un initiateur de radicaux libres du type peroxyde. Les solvants appropriés pour ce type de polymérisation conviennent bien et, en particulier les alcools aliphatiques. Des exemples de tels solvants sont les alcools isobutylique et isoamylique ainsi que le 1-pentanol. L'alcool isobutylique s'est révélé particu-
10 lièrement intéressant.

L'initiateur de radicaux libres peut, selon l'invention, être tout peroxyde organique utilisé pour catalyser les polymérisations de type radicalaire. Des exemples de tels peroxydes sont le peroxyde de dibenzoyl, les peroxydes de
15 t-butyle et les peroxydicarbonates, en particulier les peroxydicarbonates de cyclohexyle et de t-butyle. Le t-butyl-
-peroxy-2-éthylhexanoate a donné les meilleurs résultats.

Une variante intéressante pour la deuxième étape de polymérisation du monomère consiste à réaliser la polymérisation
20 dans la masse sans faire usage d'un solvant.

La durée et la température de la réaction de polymérisation du monomère ne sont pas critiques par elle-mêmes. Elles doivent être ajustées dans chaque cas d'espèce en fonction du type de monomère employé de façon à obtenir une conversion quasi complète
25 endéans un délai raisonnable. Des températures de 40 à 120 °C et des durées de 4 à 48 heures conviennent bien et, de préférence 70 à 100 °C et 12 à 36 heures.

La troisième étape de la fabrication des polymères organophosphoniques selon l'invention consiste à soumettre le polymère obtenu à une hydrolyse acide ou alcaline des fonctions
30 esters. Afin d'atteindre un taux de conversion élevé, il est nécessaire de réaliser des conditions drastiques lors de l'hydrolyse. En général, on y parvient en utilisant des solutions aqueuses concentrées d'acide inorganique ou de base inorganique.

35 L'étape d'hydrolyse se réalise de préférence sous atmosphère d'un gaz inerte tel que l'azote et à des températures comprises

entre 40 et 100 °C. Lorsque la température est comprise entre 60 et 90 °C, les durées de réaction se situent généralement entre 4 et 12 heures.

L'invention concerne aussi des solutions aqueuses de peroxyde d'hydrogène stabilisées au moyen desdits polymères organophosphoniques contre la décomposition en oxygène et en eau.

Par solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène, on entend désigner toute solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène dont la concentration pondérale est comprise entre 0,1 et 99 g H₂O₂/100 g de solution et, de préférence, entre 0,5 et 95 %.

Avantageusement, cette solution peut être une solution commerciale de peroxyde d'hydrogène de concentration pondérale comprise entre 25 et 70 g H₂O₂/100 g de solution.

Il est le plus souvent avantageux que, dans la formule générale du polymère organophosphonique, Y représente le groupe méthyle ou un atome d'hydrogène et que Z représente un atome de métal alcalin.

Un polymère organophosphonique qui a donné des résultats particulièrement intéressants comme stabilisant des solutions aqueuses de peroxyde d'hydrogène est le poly- α -(hydroxyvinylphosphonate) de Na.

La teneur optimale en polymère organophosphonique dans les solutions aqueuses de peroxyde d'hydrogène dépend de divers paramètres, notamment de la concentration de la solution en peroxyde d'hydrogène, de son pH ainsi que du polymère organophosphonique sélectionné. En pratique, il est généralement souhaitable que la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène contienne au moins 0,5 mg de polymère organophosphonique par kg de solution, et de préférence pas plus de 2500 mg. Les teneurs préférées se situent entre 1 et 300 mg par kg de solution.

L'invention s'applique indifféremment aux solutions de peroxyde d'hydrogène qui sont acides, neutres ou basiques. Elle trouve notamment une application avantageuse pour les solutions acides dont le pH est compris entre 2 et 5.

Des exemples de telles solutions sont les solutions de peroxyde d'hydrogène utilisées pour le nettoyage des verres

d'optique, en particulier les lentilles de contact, les solutions d' H_2O_2 pour l'hydrométallurgie, en particulier en extraction des métaux par lixiviation des minerais, les solutions d' H_2O_2 pour la gravure, le décapage et le polissage des métaux (par exemple, les baigns pour le polissage chimique du cuivre, tels que ceux décrits dans la demande de brevet FR-A-87.13407 (SOLVAY & Cie)), les solutions d' H_2O_2 utilisées pour la protection de l'environnement, comme celles utilisées pour détoxifier les effluents liquides ou gazeux et celles utilisées pour la purification des eaux, les solutions d' H_2O_2 utilisées dans l'industrie alimentaire, et, en particulier, celles servant à la désinfection des emballages et des récipients.

Selon une forme de réalisation avantageuse de l'invention, la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène peut être un bain de blanchiment aqueux contenant du peroxyde d'hydrogène en concentration comprise entre 0,5 et 50 g H_2O_2 /100 g de solution. Des exemples de tels bains de blanchiment sont les liqueurs de lavage ou de blanchiment au peroxyde d'hydrogène des matières textiles et les liqueurs de blanchiment au peroxyde d'hydrogène des pâtes à papier.

Dans les techniques pour le blanchiment des pâtes à papier au moyen de solutions aqueuses de peroxyde d'hydrogène, il peut parfois se révéler avantageux de prétraiter la pâte à papier à blanchir par un polymère organophosphonique avant d'effectuer le traitement de blanchiment au peroxyde d'hydrogène. Cette dernière technique est particulièrement intéressante lorsque la pâte à blanchir appartient à la classe des pâtes à haut rendement.

L'invention concerne aussi l'utilisation desdits polymères organophosphoniques pour stabiliser des solutions aqueuses de peroxyde d'hydrogène.

L'invention présente l'avantage de fournir des solutions aqueuses de peroxyde d'hydrogène dont la stabilité à long terme est améliorée vis-à-vis de la décomposition induite par les cations de métaux lourds et de transition par rapport aux stabilisants polymères organiques connus. Les exemples non

limitatifs qui suivent sont donnés dans le but d'illustrer l'invention.

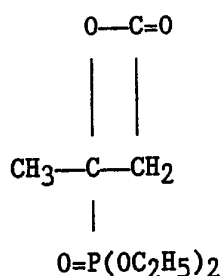
Exemple 1 : synthèse du poly- α -(hydroxyvinylphosphonate)

1^e étape : préparation du diéthyl-1-acétoxyvinylphosphonate

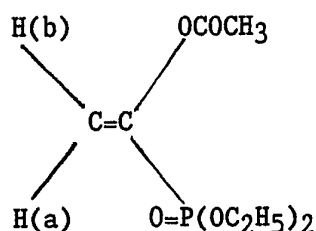
5 Dans un ballon en verre de 250 ml on a introduit 110 ml de toluène sec dans lequel on a dissous 110,4 g (0,8 mole) de diéthylphosphite et 0,8 ml d'étherate de trifluorure de bore. On a ensuite fait barboter dans la solution à travers un orifice en verre fritté du cétène gazeux préparé à partir d'acétone. On a
10 laissé la température de la solution augmenter jusqu'à 55 °C puis on a maintenu cette température à environ 50 °C au moyen d'un réfrigérant externe. Le cétène qui s'est échappé du ballon a été retourné dans le milieu réactionnel au moyen d'un dispositif à distiller fonctionnant avec de la glace sèche.

15 Après 2 heures de réaction, 76,7 g de cétène ont été condensés dans le milieu de réaction. On a ensuite ajouté 2 g de Na₂CO₃ anhydre à la solution que l'on a distillé sous vide à travers une colonne de Vigreux d'une longueur de 15 cm.

20 Une fraction préliminaire distillant dans la plage de température s'étendant de 50 °C jusqu'à 84 °C sous un vide de 0,8 mm Hg a été éliminée. Cette fraction (38,9 g) contenait du diéthylphosphite n'ayant pas réagi et un composé cyclique non désiré contenant du phosphore de formule :



25 On a ensuite collecté deux fractions (total 72,4 g) de produit distillant à 100-106 °C sous 1,3 mm Hg d'indices de réfraction respectifs (n_D^{20}) de 1,4320 et 1,4356. Ces deux fractions ont été purifiées par double distillation d'abord avec une colonne de Widmer, ensuite avec une colonne de Fischer. On obtient ainsi du diéthyl-1-acétoxyvinylphosphonate pur de
30 formule :



Les caractéristiques du produit obtenu ont été les suivantes : point d'ébullition de 85 °C sous 0,9 mm Hg ; $n_D^{20}=1,4372$; RMN- ^1H (CDCl_3 , TMS) δ 6,00 (dd, H_a , J (P,H) 10,8 Hz), 5,73 (dd, H_b , J (P,H) 34,9 Hz, J (H_a, H_b) 2,0 Hz), 4,12 (OCH₂, J 7,2 Hz), 2,20 (s, C(O)CH₃), 1,33 (t, CH₃) ppm. RMN- ^{31}P (CDCl_3 , H_3PO_4 85 % externe) δ 8,21 ppm ; signal de la contamination (0,3 %) à δ 23,77 ppm.

2e étape : polymérisation

Dans une solution d'isobutanol, on a dissous 50 à 60 % en poids de diéthyl-1-acétoxyvinylphosphonate obtenu à la première étape et 0,6 à 0,7 % en poids de t-butyl-peroxy-2-éthylhexanoate (produit de marque déposée TRIGONOX 21-S de la firme AKZO). La réaction a été maintenue sous atmosphère d'azote à 90 °C. Toutes les deux heures on a répété l'addition de la même quantité d'initiateur de façon à réaliser 5 additions successives d'initiateur.

Un examen par RMN- ^1H a montré que la conversion du monomère a été quasi complète après une durée totale de réaction de 24 heures. La masse moléculaire du polymère obtenu a toutefois été assez faible étant donné l'augmentation peu importante de viscosité relative qui a résulté de la polymérisation. Les chaînes obtenues ont présenté une masse moléculaire inférieure à 2000 Da ainsi que l'a montré une dialyse du polymère hydrolysé au travers d'une membrane de coupure à 2000 Da.

3e étape : hydrolyse du polymère

Deux voies ont été poursuivies :

a) hydrolyse acide (produit (a))

On a traité 4,2 g de polymère avec 10 ml d'HCl concentré (12N) pendant 6 heures à 90 °C sous atmosphère d'azote. Le mélange a ensuite été neutralisé au moyen de NaOH 4 N jusqu'à ce que le pH soit remonté à 4,3 et a été dilué avec de l'eau

distillée jusqu'à une teneur en polymère hydrolysé de 2,37 g/39 g de solution.

b) hydrolyse alcaline (produit (b))

On a également traité une solution de polymère 1,85 M
5 provenant de la deuxième étape avec du NaOH 12 N pendant 6 heures à 90 °C sous atmosphère d'azote. Le mélange a ensuite été neutralisé au moyen d'HCl 4 N jusqu'à ce que le pH soit redescendu à 4,2 et dilué avec de l'eau distillée jusqu'à une teneur en polymère hydrolysé de 2,28 g/21,5 g de solution.

10 Exemples 2R à 7

. Passivation de l'appareillage :

L'appareillage utilisé dans tous les exemples qui vont
suivre a subi au préalable un traitement de passivation dans le
but d'éliminer l'effet perturbateur des impuretés adsorbées sur
15 la surface en contact avec les solutions de peroxyde d'hydrogène stabilisées mises en oeuvre.

Pour ce faire, on a immergé toute la verrerie susceptible
d'être mise en contact avec l'H₂O₂ dans une solution aqueuse de
HNO₃ à 65 % en poids et on a maintenu l'ensemble à 75°C pendant
20 24 heures.

. Tests de stabilité à long terme

Dans un erlenmeyer de 500 ml passivé comme décrit ci-dessus
on a mélangé une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène à 85 %
en poids de qualité ultrapure "électronique", de l'eau
25 bidistillée, le stabilisant et une solution d'ions métalliques contenant du FeCl₃ et du CuCl₂ dans un rapport molaire Fe/Cu de 5/1. Les quantités des divers composants mis en oeuvre ont été calculées pour constituer 2 types de mélange final contenant respectivement 35 g H₂O₂/100 g de solution et 70 g H₂O₂/100 g de
30 solution ainsi que 5 mg de métaux (exprimés en Fe + Cu) par kg de solution et 250 mg de stabilisant (à 100% de matière active) par kg de solution.

Le pH de chaque solution a été ajusté au moyen de HNO₃ ou de
NaOH à une valeur de 3,0 pour la solution à 35 % H₂O₂ et à 1,3
35 pour la solution à 70 %.

Les solutions ont été stockées à température ambiante et

leur titre en H_2O_2 a été déterminé périodiquement au cours du temps par une analyse iodométrique classique.

Les résultats obtenus sont donnés aux tableaux I (H_2O_2 à 35 % en poids) et II (H_2O_2 à 70% en poids) qui suivent.

5 A titre de stabilisants, on a mis en oeuvre, d'une part, un polymère organique hydroxylé connu, à savoir le poly- α -(hydroxyacrylate) de Na et deux qualités de
poly- α -(hydroxyvinylphosphonate) de Na selon l'invention, l'une étant obtenue au moyen d'une hydrolyse acide à la troisième étape
10 de fabrication (produit PHVP (a) de l'exemple 1) et l'autre au moyen d'une hydrolyse alcaline (produit PHVP(b)).

Tableau I

N° de l'essai	Nature du stabilisant	Analyse de la solution après, mois											
		0		0,5		1		2		3			
		H2O2 %	Pertes %	H2O2 %	Pertes %	H2O2 %	Pertes %	H2O2 %	Pertes %	H2O2 %	Pertes %		
2R	PHAS	34,8	0	-	-	0,4	98,9	-	-	-	-	-	-
3	PHVP (a)	34,8	0	29,6	14,9	26,7	23,3	20,4	41,4	13,5	61,2	8,7	75,4
4	PHVP (b)	35,3	0	28,1	20,4	23,3	34,0	15,0	57,5	8,7	75,4	8,7	75,4

Tableau II

N° de l'essai	Nature du stabilisant	Analyse de la solution après, mois													
		0		0,5		1		2		3		4,5			
		H2O2 %	Pertes %	H2O2 %	Pertes %	H2O2 %	Pertes %	H2O2 %	Pertes %	H2O2 %	Pertes %	H2O2 %	Pertes %		
5R	PHAS	69,7	0	-	-	7,2	94,3	-	-	-	-	-	-	-	-
6	PHVP (a)	69,8	0	62,1	11,0	60,1	13,9	53,2	23,8	-	-	-	-	-	-
7	PHVP (b)	70,3	0	69,4	1,3	69,2	1,6	69,0	1,9	69,0	1,9	69,3	1,4	1,4	1,4

Les résultats montrent clairement l'avantage des polymères organophosphoniques selon l'invention par rapport au stabilisant polymérique hydroxylé connu.

Exemples 8R à 10

5 En vue d'apprécier l'aptitude à la biodégradation du produit selon l'invention, on a procédé à des mesures de demande chimique en oxygène (DCO, selon la norme ISO 6060) et de demande biologique en oxygène (DBO₅, selon la norme ISO 5815). Les résultats ont été portés au tableau III qui suit où l'on a également
10 calculé le rapport DBO₅/DCO, que l'on s'accorde généralement à reconnaître représenter la biodégradabilité d'un produit.

Tableau III

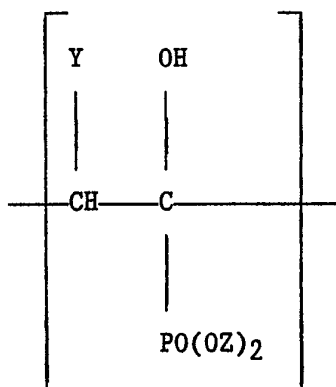
No de l'exemple	Echantillon	DCO mgO ₂ /l	DCO ₅ mgO ₂ /l	DBO ₅ /DCO
8R	PHAS	662	0	0
9	PHVP (a)	1880	751	0,40
10	PHVP (b)	2468	1200	0,49

L'exemple 8R a été réalisé, à titre de comparaison, avec le polymère organique hydroxylé connu, à savoir le poly- α (hydroxyacrylate) de Na (PHAS) et deux qualités de poly- α (hydroxyvinylphosphonate) de Na selon l'invention, l'une étant obtenue au
15 moyen d'une hydrolyse acide à la troisième étape de fabrication (Echantillon PHVP (a) de l'exemple 1) et l'autre au moyen d'une hydrolyse alcaline (Echantillon PHVP (b)).

20 Les résultats montrent que, contrairement au polymère organique hydroxylé connu, le PHVP selon l'invention est biodégradable.

R E V E N D I C A T I O N S

1 - Polymères organophosphoniques caractérisés en ce qu'ils répondent à la formule générale suivante :



5 dans laquelle Y est un groupe méthyle, éthyle ou un atome d'hydrogène et Z représente un atome d'hydrogène, le groupe ammonium, un atome de métal alcalin ou de métal alcalino-terreux.

2 - Polymères organophosphoniques selon la revendication 1, caractérisés en ce que x est égal à 1 ou 2 et Z est un atome de métal alcalin ou le groupe ammonium.

10 3 - Polymères organophosphoniques selon la revendication 1 ou 2, caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi l'acide poly- α -(hydroxyvinylphosphonique) et ses sels de métal alcalin ou d'ammonium.

15 4 - Procédé de fabrication de polymères organophosphoniques en trois étapes caractérisé en ce que, dans une première étape, on prépare un monomère par réaction d'un cétène avec du diéthylphosphite en présence d'un acide comme catalyseur; dans une deuxième étape, on polymérise le monomère en solution dans un solvant à l'aide d'un initiateur de radicaux libres et, dans une
20 troisième étape, on hydrolyse le polymère au moyen d'une solution concentrée d'acide inorganique ou de base inorganique.

5 - Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que, dans la première étape, on fait réagir du cétène avec du

diéthylphosphite en présence d'étherate de trifluorure de bore
comme catalyseur.

6 - Procédé selon la revendication 4 ou 5, caractérisé en ce
que, dans la deuxième étape, l'initiateur de polymérisation est
5 du t-butyl-peroxy-2-éthylhexanoate.

7 - Solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène stabilisée au
moyen d'un polymère organophosphonique selon l'une des
revendications 1 à 3.

8 - Solution selon la revendication 7, caractérisée en ce
10 que le polymère organophosphonique est sélectionné parmi l'acide
poly- α -(hydroxyvinylphosphonique) et ses sels de métal alcalin ou
d'ammonium.

9 - Utilisation d'un polymère organophosphonique selon l'une
des revendications 1 à 3 pour stabiliser une solution aqueuse de
15 peroxyde d'hydrogène.

10 - Utilisation d'un polymère organophosphonique selon la
revendication 9, caractérisée en ce que le polymère est
sélectionné parmi l'acide poly- α -(hydroxyvinylphosphonique) et
ses sels de métal alcalin ou d'ammonium.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BE 9000935
BO 2556

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
A	GB-A- 933 107 (HOECHST) * Revendications 1-23 * ---	1	C 08 F 8/12 C 08 F 30/02
A	US-A-3 943 074 (L.G. DULOG) * Revendications 1-3 * ---	1	
A	US-A-4 822 861 (W. ROWE) * Revendications 1-10 * ---	1	
A	GB-A-2 090 265 (COLGATE-PALMOLIVE) * Revendications 1-7 * ---	1	
D,A	EP-A-0 309 031 (SOLVAY) * Revendications 1-3 * -----	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C 08 F
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
10-06-1991		PERMENTIER W.A.	
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 1503 03.82 (P0448)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BE 9000935
BO 2556

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 18/06/91

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB-A- 933107		CH-A- 412335	
		DE-B- 1106963	
		DE-B- 1135176	
		FR-A- 1274011	
		GB-A- 1114766	
		NL-C- 112731	
		NL-A- 257817	
		NL-A- 6512889	06-04-66
		NL-A- 6512896	27-12-65
US-A- 3297663			
US-A- 3943074	09-03-76	US-A- 3988381	26-10-76
US-A- 4822861	18-04-89	Aucun	
GB-A- 2090265	07-07-82	US-A- 4342857	03-08-82
		AT-B- 387141	12-12-88
		AU-B- 552365	29-05-86
		AU-A- 7886681	08-07-82
		BE-A- 891657	30-06-82
		CA-A- 1179365	11-12-84
		CH-A- 651200	13-09-85
		DE-A- 3151910	19-08-82
		FR-A, B 2497207	02-07-82
		JP-B- 2016283	16-04-90
		JP-A- 57135817	21-08-82
		NL-A- 8105895	16-07-82
		SE-B- 450549	06-07-87
		SE-A- 8107610	01-07-82
US-A- 4427652	24-01-84		
EP-A- 0309031	29-03-89	FR-A- 2621052	31-03-89
		JP-A- 1159385	22-06-89
		US-A- 4981553	01-01-91