



(43) Date de la publication internationale
15 novembre 2012 (15.11.2012)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2012/153058 A1

- (51) Classification internationale des brevets :
C02F 5/12 (2006.01) C23F 11/14 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2012/051013
- (22) Date de dépôt international :
7 mai 2012 (07.05.2012)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
1153971 9 mai 2011 (09.05.2011) FR
1158213 15 septembre 2011 (15.09.2011) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **ARKE-MA FRANCE** [FR/FR]; 420, Rue d'Estienne d'Orves, F-92700 Colombes (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **ANDRE, David** [FR/FR]; 23, Chemin du Champ de Mont, F-69530 Brignais (FR). **AUBRY, Jean-Marie** [FR/FR]; 13 rue Casimir Beugnet, F-62590 Oignies (FR). **GUILPAIN, Gérard** [FR/FR]; 19 Route de la Joanna, F-69126 Brignais (FR). **LALLIER, Jean-Pierre** [FR/FR]; 19, rue du Trié-

voz, F-69720 Saint Bonnet De Mure (FR). **RATAJ, Véronique** [FR/FR]; 5 rue Périlliat, F-59710 Pont-à-Marcq (FR). **VAN HEMELRYCK, Bruno** [FR/FR]; 9, rue des Cerisiers, F-69630 Chaponost (FR). **ZHU, Ying** [CN/FR]; 104 rue Ney, F-69006 Lyon (FR).

(74) Mandataire : **PRAS, Jean-Louis**; ARKEMA France (DRD-DPI), 420, rue d'Estienne d'Orves, F-92705 Colombes Cedex (FR).

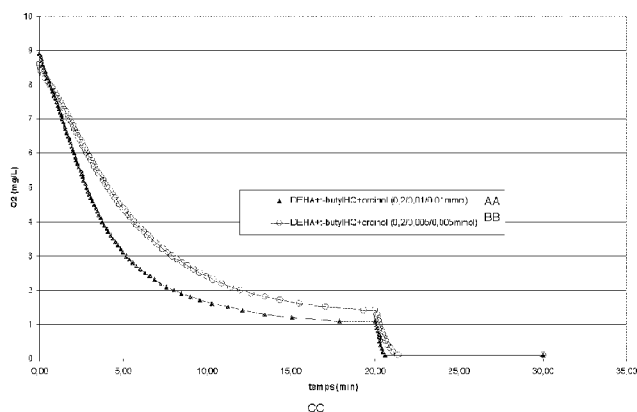
(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, 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, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AG, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,

[Suite sur la page suivante]

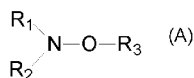
(54) Title : OXYGEN-CAPTURING AGENTS FOR AQUEOUS SYSTEMS

(54) Titre : AGENTS CAPTEURS D'OXYGÈNE POUR SYSTÈMES AQUEUX



-- Figure 2 --

AA
BB



AA...DEHA+butylHQ+orcinal (0.2/0.01/0.01mmol)
BB...DEHA+butylHQ+orcinal (0.2/0.005/0.005mmol)
CC...time (min)

(57) Abstract : The invention relates to the domain of capturing oxygen dissolved in an aqueous fluid, using at least one composition comprising: a) at least one amine of general formula (A): wherein R₁, R₂, and R₃ are as designated in the description; b) at least one compound (B) comprising an optionally substituted dihydroxybenzene motif, the -OH functions being positioned in position 1 and 2 or 1 and 4 (ortho or para substitutions); and at least one compound (C) comprising an optionally substituted dihydroxybenzene motif, the -OH functions being positioned in position 1 and 3 (meta substitution). The invention also relates to the use of at least one of the above-mentioned compositions for capturing oxygen dissolved in an aqueous system, and to the method for capturing dissolved oxygen using at least one of said compositions.

(57) Abrégé : La présente invention concerne le domaine de la capture d'oxygène dissous dans un fluide aqueux mettant en œuvre au moins une composition comprenant au moins une amine de formule générale (A) : dans laquelle R₁, R₂, and R₃ sont tels que définis dans la description; b) au moins un composé (B) comportant un motif di-hydroxy-benzène, éventuellement substitué, les fonctions -OH étant positionnées en position 1 et 2 ou 1 et 4 (substitutions ortho ou para); et au moins un composé (C) comportant un motif di-hydroxy-benzène,

[Suite sur la page suivante]



EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h))

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

- relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un brevet (règle 4.17.ii))

AGENTS CAPTEURS D'OXYGÈNE POUR SYSTÈMES AQUEUX

5 **[0001]** La présente invention concerne le domaine de la protection contre la corrosion de surfaces métalliques au contact de fluides aqueux, et en particulier d'oxygène dissous dans lesdits fluides aqueux. L'invention concerne tout particulièrement des agents capteurs d'oxygène (« oxygen scavengers » en langue anglaise), destinés à être ajoutés dans des fluides aqueux pour ralentir, voire inhiber la corrosion des surfaces métalliques entrant au
10 contact desdits fluides aqueux.

[0002] Sur le plan de la corrosion, la présence de certains gaz dissous, même dans de très faibles quantités, est indésirable dans les systèmes aqueux qui entrent en contact avec des surfaces métalliques. Par exemple, dans des installations industrielles où circulent ou stagnent des systèmes aqueux, des surfaces métalliques en contact avec de l'oxygène
15 dissous dans l'eau peuvent laisser apparaître de sévères piqûres de corrosion. Les piqûres de corrosion sont des points très localisés où la corrosion est très sévère, affectant seulement quelques petites portions de la surface métallique totale. Ceci représente un grave problème pouvant entraîner une rupture dans la paroi métallique et des fuites du système aqueux.

20 **[0003]** En ce qui concerne l'oxygène, la sévérité de l'attaque dépendra de la concentration de l'oxygène dissous dans l'eau, du pH et de la température. L'augmentation de la température de l'eau, par exemple dans le cas des systèmes de chauffage d'eau, tels que les chaudières, ajoute encore à l'effet corrosif même lorsque de faibles quantités d'oxygène seulement sont dissoutes dans l'eau de chaudière, ceci pouvant entraîner de graves
25 problèmes. La corrosion par piqûre résultant de l'oxygène dissous est considérée aujourd'hui comme un problème très sérieux dans les systèmes de chauffage, chaudières, et autres, même où seulement des traces d'oxygène sont présentes.

[0004] L'évacuation de l'air est une méthode très largement employée aujourd'hui pour éliminer l'oxygène dissous dans un milieu aqueux. L'évacuation de l'air (ou désaérage) est
30 notamment utile pour traiter l'eau d'alimentation des chaudières. Le désaérage peut être effectué par voie physique, chimique ou physico-chimique.

[0005] Bien que le désaérage par le vide se soit avéré un procédé mécanique efficace pour traiter les systèmes de distribution d'eau, les circuits d'alimentation en eau des chaudières sont traités quant à eux selon un procédé de désaérage par pression, de la vapeur d'eau
35 étant utilisée comme gaz de purge. Selon cette méthode de désaérage par pression pour les

circuits d'alimentation en eau des chaudières, l'eau est vaporisée dans une atmosphère de vapeur et est chauffée à une température à laquelle la solubilité de l'oxygène dans l'eau est très faible. En règle générale, plus de 99% de l'oxygène dissous dans l'eau du circuit d'alimentation sont ainsi éliminés de la vapeur d'eau et sont purgés par des événements.

5 **[0006]** Le désaéragage mécanique est considéré comme une première étape nécessaire dans le processus d'élimination de l'oxygène dissous dans les circuits d'alimentation des chaudières. Cependant, et comme indiqué précédemment, lorsque la température de l'eau augmente, même des traces d'oxygène dissous peuvent causer de graves problèmes. C'est une des raisons pour laquelle on adjoint très souvent au désaéragage mécanique un
10 désaéragage chimique.

[0007] Pour les chaudières travaillant à moins de 7000 kPa, la méthode au sulfite de sodium est couramment utilisée pour piéger/capter l'oxygène, en tant que méthode de désaéragage chimique des circuits d'alimentation en eau des chaudières. La réaction oxygène/sulfite peut être catalysée efficacement par le fer, le cuivre, le cobalt, le nickel, et/ou
15 le manganèse. Si la méthode de suppression de l'oxygène dissous au moyen du sulfite de sodium procure souvent de très bons résultats, ce sel de sodium présente cependant des inconvénients connus. Aux pressions de fonctionnement d'environ 6000 kPa à 7000 kPa, voire supérieures, l'augmentation des solides dissous résultant des produits de la réaction sulfite/oxygène peut devenir un problème crucial. De même, à hautes pressions, le sulfite se
20 décompose dans le corps de la chaudière pour former du dioxyde de soufre et du sulfure d'hydrogène, ces deux composés pouvant provoquer une corrosion importante dans le circuit de retour (condenseur).

[0008] L'hydrazine est également utilisée pour éliminer l'oxygène dissous. L'hydrazine ne présente pas les défauts du sulfite de sodium indiqués précédemment dans le domaine des
25 hautes pressions. Par exemple, comme les produits de réaction hydrazine/oxygène sont l'eau et l'azote, aucun solide ne vient s'ajouter à l'eau de chaudière. L'utilisation de l'hydrazine pour supprimer l'oxygène dissous possède toutefois ses propres limitations, notamment en raison de la toxicité intrinsèque de l'hydrazine. En outre, la cinétique de réaction hydrazine/oxygène est très lente aux faibles températures qui peuvent être
30 rencontrées dans certaines parties d'un système de chauffage. Les produits de décomposition de l'hydrazine sont l'ammoniac et l'azote. L'ammoniac peut être agressif envers le cuivre et les diverses parties métalliques à base de cuivre qui sont présentes dans les systèmes de chauffage.

[0009] Récemment, l'utilisation de certains composés tels que les composés dioxo-aromatiques, tels que benzoquinone, naphtoquinone, hydroquinone et catéchol, ou leurs
35

dérivés substitués par des groupes organiques a été rapportée. L'expression "leurs dérivés substitués par des groupes organiques" comprend tous les dérivés dioxo-aromatiques possédant au moins un substituant organique présentant un atome de carbone relié directement au noyau aromatique. Un exemple d'un tel dérivé est le 4-*tert*-butylcatéchol (tBuCat). L'utilisation de quinones et de diols en tant que catalyseurs de la réaction hydrazine/oxygène en milieux aqueux est bien connue.

[0010] En effet, dans le contexte de l'art antérieur, dans lequel l'utilisation de quinones comme catalyseurs des réactions hydrazine/oxygène pour l'élimination de l'oxygène est bien connue, il a également été découvert que certains composés dioxo-aromatiques seuls se comportaient de manière tout à fait satisfaisante comme agents d'élimination d'oxygène. De tels composés sont moins toxiques que l'hydrazine et présentent également une plus grande réactivité à température ambiante. L'utilisation de composés dioxo-aromatiques en association avec des amines neutralisantes sélectionnées, classées comme "μ-amines," est décrite par exemple dans les brevets US 4,279,767 et US 4,289,645.

[0011] L'utilisation d'hydroxylamine, et de certains de ses dérivés et sels qui sont utiles en tant que capteurs d'oxygène, est décrite par exemple dans le brevet EP 161 822 (& US 4 626 411) ou le brevet US 4 067 690. Les hydroxylamines qui y sont décrites comme capteurs d'oxygène, répondent à la formule générale $R_1R_2NOR_3$, dans laquelle R_1 , R_2 et R_3 , qui peuvent être identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène, les radicaux alkyle comportant de 1 à 8 atomes de carbone, et les radicaux aryle, tel que phényle, benzyle, ou tolyle. Les capteurs d'oxygène à base d'hydroxylamine décrits dans le brevet US 4 067 690 peuvent être catalysés par un grand nombre de catalyseurs connus de l'homme du métier, comme par exemple, pour les eaux de chaudières traitées au sulfite de sodium ou à l'hydrazine, par l'hydroquinone et la benzoquinone comme décrit dans la demande internationale WO 2008/110507, ou encore les hydroxydes de métaux alcalins et les sels métalliques.

[0012] Tous ces systèmes connus de l'art antérieur présentent cependant des désavantages et inconvénients plus ou moins importants.

[0013] Par exemple, l'utilisation de sulfites empêche la formation de la couche de magnétite et entraîne donc une absence de passivation du substrat. En outre, la gamme d'application des sulfites limitée en pression à 30 bars requiert des températures d'utilisation très élevées. Par ailleurs, et comme indiqué précédemment, l'utilisation de sulfites entraîne la formation de solides qui peuvent s'avérer gênants dans les systèmes de circulations des fluides thermiques.

[0014] Les autres méthodes de catalyse envisagées et qui utilisent des composés organiques présentent également de nombreux inconvénients, comme par exemple la toxicité des composés organiques utilisés, notamment de l'hydroquinone, qui conduit en outre à la formation de sous-produits acides, et qui n'offre pas une protection efficace en raison de sa faible volatilité, comme indiqué ci-dessus pour les sulfites.

[0015] Les quinones et benzoquinones, de même que l'hydrazine, ont été proposées comme possibles produits de remplacement de l'hydroquinone. Ces produits sont cependant considérés aujourd'hui comme toxiques par inhalation et par ingestion, et néfastes pour l'environnement. L'utilisation d'hydrazine se caractérise en outre par la formation d'ammoniac, qui est un élément de corrosion très important, notamment pour les surfaces en cuivre ou à base de cuivre. Par ailleurs, l'hydrazine ne présente qu'une très faible activité à basse température, ce qui nécessite encore l'ajout d'un catalyseur.

[0016] Un autre composé organique proposé est la carbohydrazide qui présente également le désavantage de générer des sous-produits, eux-mêmes corrosifs et/ou toxiques, notamment dioxyde de carbone, ammoniac, hydrazine. Les mêmes inconvénients sont observés avec les semi-carbazides décrites dans la demande de brevet EP-A-0 875 604.

[0017] Il reste donc un besoin pour des composés permettant une élimination chimique de l'oxygène dissous dans des systèmes aqueux ne possédant pas les inconvénients des systèmes chimiques connus de l'art antérieur.

[0018] Ainsi, un premier objectif de la présente invention est de proposer un nouveau type d'agents capteurs d'oxygène pour les systèmes aqueux ne présentant pas les inconvénients décrits plus hauts, et rencontrés avec les agents capteurs d'oxygène connus de l'art antérieur.

[0019] Un autre objectif de la présente invention est de proposer un système permettant l'élimination chimique de l'oxygène dissous dans des systèmes aqueux, le dit système chimique pouvant être mis en œuvre après un procédé physique d'élimination d'une première partie de l'oxygène dissous dans ledit système aqueux.

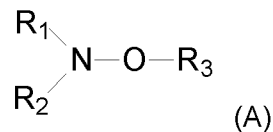
[0020] Un autre objectif encore consiste à proposer un système chimique non toxique pour les êtres humains et l'environnement, ou tout au moins de toxicité réduite par rapport aux systèmes chimiques connus de l'art antérieur. D'autres objectifs encore apparaîtront à la lumière de la description qui suit.

[0021] Les objectifs précités sont atteints en totalité ou en partie grâce à l'invention décrite dans la suite de la présente description.

[0022] Ainsi, et selon un premier objet, la présente invention consiste en une composition comprenant :

— 5 —

a) de 1% à 99,9% en poids, de préférence de 25% à 99,9%, de préférence encore de 40% à 99,9%, de manière tout à fait préférée de 50% à 99,9%, d'au moins une amine de formule générale (A) :



5 dans laquelle R_1 , R_2 , et R_3 , identiques ou différents, sont choisis indépendamment l'un de l'autre parmi l'atome d'hydrogène, les radicaux alkyle, éventuellement substitués, comportant de 1 à 8 atomes de carbone, et les radicaux aryle, tel que phényle, benzyle, ou tolyle, éventuellement substitués ;

b) de 0,05% à 98% en poids, de préférence de 0,1% à 50%, de préférence encore de 0,1% à 20%, d'au moins un composé (B) comportant un motif di-hydroxy-benzène, éventuellement substitué, les fonctions $-\text{OH}$ étant positionnées en position 1 et 2 ou 1 et 4 (substitutions *ortho* ou *para*) ;

et

c) de 0,05% à 98% en poids, de préférence de 0,1% à 50%, de préférence encore de 0,1% à 20%, d'au moins un composé (C) comportant un motif di-hydroxy-benzène, éventuellement substitué, les fonctions $-\text{OH}$ étant positionnées en position 1 et 3 (substitution *méta*).

[0023] Ainsi, la présente invention concerne une composition comprenant au moins une amine, et un mélange d'au moins deux activateurs (catalyseurs) de ladite amine pour capter l'oxygène dissous dans des systèmes aqueux.

20 **[0024]** Selon un aspect préféré de la présente invention, l'amine de formule (A) est une hydroxylamine « vraie », c'est-à-dire que R_3 représente l'atome d'hydrogène dans la formule générale (A).

[0025] Des exemples spécifiques et non limitatifs de composés de formule (A) qui peuvent être utilisés dans les compositions de la présente invention sont choisis parmi l'hydroxylamine, ainsi que ses dérivés O-substitués et leurs sels tels que par exemple les chlorures, sulfates, sulfates acides, phosphates, méthanesulfonates, toluènesulfonates, tartronates, carbonates, bicarbonates ou hydrogénocarbonates, sulfites, et autres.

[0026] Plus précisément, des exemples préférés, mais non limitatifs de composés de formule (A) sont ceux choisis parmi : hydroxylamine, N-méthylhydroxylamine, N,N-diméthylhydroxylamine, N-éthylhydroxylamine, N,N-diéthylhydroxylamine, N-méthyl-N-éthylhydroxylamine, N-propylhydroxylamine, N,N-dipropylhydroxylamine, N-n-butylhydroxylamine, N-*tert*-butylhydroxylamine, N-heptylhydroxylamine, N-octylhydroxylamine, O-méthylhydroxylamine, O-hexylhydroxylamine, O-méthyl-N,N-diéthylhydroxylamine, O-éthyl-N,N-diméthylhydroxylamine, chlorhydrate de N,N-diéthylhydroxylamine, phosphate de O-méthyl-

hydroxylamine, N-benzylhydroxylamine (ou β -benzylhydroxylamine), O-benzylhydroxylamine (ou α -benzylhydroxylamine) et acétate de N,N-diéthylhydroxylamine, ainsi que les sels desdits composés, seuls ou en mélanges de deux ou plusieurs des ces composés et/ou de leurs sels, en toutes proportions.

5 **[0027]** Selon un aspect tout particulièrement préféré, la au moins une amine de formule (A) est la N,N-diéthylhydroxylamine (ou DEHA), et/ou un de ses sels, par exemple les tartronates (décrits par exemple dans la demande internationale WO-A-1998/016475) ou les sulfates. De manière tout à fait préférée, le composé de formule (A) est la DEHA.

[0028] La composition selon la présente invention comprend également au moins un
10 composé (B) comportant un motif di-hydroxy-1,2- ou -1,4-benzène éventuellement substitué. Les composés (B) peuvent présenter un ou plusieurs noyaux aromatiques, éventuellement accolés, par exemple pour former une structure naphthalène, et dans ce cas le composé (B) est un di-hydroxynaphtalène, dont les groupements –OH sont en position 1 et 2, ou 2 et 3, ou 1 et 4. Outre les deux substituants hydroxy, les composés (B) peuvent éventuellement
15 être substitués par un ou plusieurs radicaux choisis parmi alkyle, halogène, amino, alkylamino, dialkylamino, alkoxy, mercapto, alkylthio, sulfonate, phosphate, carbonyle (carboxy, alkoxy-carbonyle, H-C(=O)-, alkyl-carbonyle), thiocarbonyle, phényle, nitro, cyano, et autres.

[0029] Selon un mode de réalisation préféré, le composé (B) est choisi parmi
20 hydroquinone, catéchol, *tert*-butylhydroquinone (TBHQ), *tert*-butylcatéchol (tBuCat), 1,4-dihydroxybenzène-2-sulfonate de potassium, 2-chloro-1,4-dihydroxybenzène, 1,4-dihydroxy-2-méthoxy-benzène, 1,4-dihydroxy-2-méthylbenzène, 1,4-dihydroxy-2-phénylbenzène, 1,4-dihydroxy-2-(*para*-nitrophényl) benzène, 1,4-dihydroxy-2-(*para*-méthoxyphényl)benzène, 1,4-dihydroxy-2-*tert*-butylbenzène, 1,2-dihydroxy-4-*tert*-butylbenzène, 1,4-dihydroxy-2,5-di-
25 méthylbenzène, 1,4-dihydroxy-2,6-diméthylbenzène, acide caféique, et autres, ainsi que les mélanges de deux ou plusieurs d'entre eux en toutes proportions.

[0030] De manière tout à fait préférée, le composé (B) est l'hydroquinone, la *tert*-butylhydroquinone ou le *tert*-butylcatéchol, plus spécifiquement le composé (B) est la *tert*-butylhydroquinone ou le *tert*-butylcatéchol, ainsi que les mélanges de deux ou plusieurs
30 composés (B), en toutes proportions.

[0031] Selon un mode de réalisation préféré, la composition selon la présente invention comprend de préférence de 2% à 20% en poids de composé (B) par rapport à la composition totale.

[0032] En outre, selon l'invention, la composition comprend au moins un composé (C)
35 comportant un motif di-hydroxy-1,3-benzène éventuellement substitué.

[0033] Les composés (C) peuvent présenter un ou plusieurs noyaux aromatiques, éventuellement accolés, par exemple pour former une structure naphthalène, et dans ce cas le composé (C) est un di-hydroxynaphtalène, dont les groupements –OH sont en position 1 et 3. Comme pour les composés (B), les composés (C) peuvent, outre les deux substituants hydroxy en position 1 et 3, éventuellement être substitués par un ou plusieurs radicaux choisis parmi alkyle, halogène, amino, alkylamino, dialkylamino, hydroxy, alkoxy, mercapto, alkylthio, sulfonate, phosphate, carbonyle (carboxy, alkoxy-carbonyle, H-C(=O)-, alkyl-carbonyle), thiocarbonyle, phényle, nitro, cyano, et autres.

[0034] Selon un mode de réalisation préféré, le composé (C) est choisi parmi résorcinol (1,3-benzènediol), orcinol, 4-hexylrésorcinol, 2,5-diméthyl-4-éthylrésorcinol, 1,2,3-trihydroxybenzène, 1,3,5-trihydroxybenzène (phloroglucinol), 1,2,4-trihydroxybenzène, 5-*tert*-butyl-1,2,3-dihydroxybenzène, myricétine, purpurine, acide gallique et ses esters alkylés, tels que par exemple le gallate de n-propyle, et autres, ainsi que les mélanges de deux ou plusieurs d'entre eux en toutes proportions. De préférence le composé (C) est le résorcinol ou l'orcinol, ainsi que leurs mélanges en toutes proportions.

[0035] Selon un mode de réalisation préféré, la composition selon la présente invention comprend de préférence de 2% à 20% en poids de composé (C) par rapport à la composition totale.

[0036] Le ou les composé(s) (B) et le ou les composé(s) (C) sont présents dans la composition de la présente invention en toutes proportions. De préférence, le rapport molaire (B)/(C) est compris entre 1:20 et 20:1, de préférence encore entre 1:10 et 10:1, plus préférentiellement entre 1:5 et 5:1, et typiquement le rapport molaire (B)/(C) est d'environ 1:1, ou encore le nombre de moles du ou des composé(s) (B) est égal au nombre de moles du ou des composé(s) (C) dans les compositions selon la présente invention.

[0037] Les composés (A), (B) et (C) sont soit des produits connus et commerciaux, soit peuvent être aisément préparés à partir de modes opératoires connus ou adaptés de modes opératoires connus et disponibles dans la littérature brevets, la littérature scientifique, les Chemical Abstracts, ou encore sur Internet.

[0038] Les compositions de la présente invention peuvent être préparées par simple mélange des composés (A), (B) et (C). En variante, il est possible de préparer le mélange des composés (B) et (C), puis d'ajouter ce mélange au composé (A), ou encore de mélanger le composé (B) dans le composé (A) puis d'ajouter le composé (C), ou encore de mélanger le composé (C) dans le composé (A) puis d'ajouter le composé (B). Ces mélanges peuvent être réalisés avec une quantité plus ou moins importante d'eau. Par exemple,

l'hydroxylamine (A) est généralement en solution concentrée dans l'eau, et les composés (B) et (C), le plus souvent sous forme solide, sont ajoutés au composé (A).

[0039] Le mélange peut être opéré à toute température, le plus souvent à température ambiante, de préférence sous agitation pour assurer une parfaite homogénéité du mélange
5 final.

[0040] Selon un mode de réalisation, la composition selon l'invention est une composition choisie parmi les mélanges DEHA/TBHQ/orcinol, DEHA/TBHQ/résorcinol, DEHA/tBuCat/orcinol et DEHA/tBuCat/résorcinol.

[0041] Ainsi, la présente invention concerne des compositions comprenant au moins un
10 composé (A) tel que défini précédemment, et au moins un couple d'activateurs comprenant au moins un composé (B) et au moins un composé (C), tels que définis précédemment. La solubilité des activateurs est atteinte par le choix judicieux des quantités respectives des composés (A), (B) et (C), comme indiqué plus haut. Selon un mode de réalisation, les compositions de l'invention comprennent au moins un composé (A) en quantité comprise
15 entre 40% en poids et 99,9% en poids, de préférence entre 50% en poids et 99,9% en poids, et un mélange d'activateurs (B) et (C) en quantité comprise entre 1% en poids et 60% en poids.

[0042] Selon un autre aspect, la composition selon la présente invention comprend au moins un composé (A) en quantité comprise entre 1% et 99,9% en poids par rapport au
20 poids total de la composition, de préférence entre 60% en poids et 99,5% par rapport au poids total de la composition, de préférence encore entre 65% en poids et 99,0% en poids par rapport au poids total de la composition, de manière tout à fait préférée entre 65% en poids et 95% en poids par rapport au poids total de la composition.

[0043] Le composé (A), et en particulier lorsque celui-ci est la DEHA, ou un de ses sels,
25 peut être utilisé seul ou en solution dans l'eau. On peut par exemple utiliser de la DEHA à 85% en poids dans l'eau, c'est-à-dire 85 parties en poids de DEHA pure et 15 parties en poids d'eau.

[0044] Les compositions selon la présente invention peuvent en outre comprendre tout type d'additif habituellement utilisés dans ces domaines d'applications et bien connus de
30 l'homme du métier, tels que par exemple, et à titre non limitatif, des agents anti-corrosion, des agents anti-tartre, des agents anti-sédimentation, des contrôleurs de pH, des contrôleurs de dureté de l'eau, des biocides, des anti-fongiques, et autres.

[0045] Les compositions selon l'invention trouvent une utilisation particulièrement avantageuse et efficace pour l'élimination de l'oxygène dissous dans des systèmes aqueux.

[0046] Dans la présente invention, les systèmes aqueux comprenant de l'oxygène dissous que l'on souhaite éliminer à l'aide des compositions décrites précédemment comprennent les systèmes aqueux rencontrés dans les ballons de chaudière, les corps de chauffe de chaudières, ainsi que tout système de circuit de chaudière industrielle ou domestique, dans
5 les centrales thermiques, les centrales nucléaires, les installations géothermiques, les installations de chauffage solaire, et autres, pour ne citer que les principaux systèmes aqueux où il est souhaitable, voire nécessaire, d'éliminer l'oxygène dissous.

[0047] Selon un autre aspect, la présente invention concerne l'utilisation d'au moins une composition d'au moins un composé (A), d'au moins un composé (B) et d'au moins un
10 composé (C), tels que définis précédemment, pour la capture de l'oxygène dissous dans un système aqueux.

[0048] Selon encore un autre aspect, la présente invention propose un procédé de capture de l'oxygène dissous dans tous systèmes où circule un fluide aqueux, par exemple de l'eau, quelles que soient la température et la pression, ledit procédé consistant à mettre en contact
15 ledit fluide aqueux avec une quantité efficace d'un mélange de composés (A), (B) et (C) tels qu'ils ont été décrits précédemment.

[0049] Le procédé de capture de l'oxygène dissous tel que décrit ci-dessus met en œuvre au moins un composé (A) qui présente des propriétés de capture de l'oxygène dissous, l'action du ou des composé(s) (A) étant catalysée par les activateurs (B) et (C).

[0050] Les compositions selon la présente invention peuvent être ajoutées en un ou
20 plusieurs points du système de circulation du fluide aqueux, y compris les points les plus froids, correspondant généralement au condenseur.

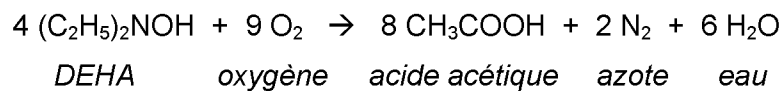
[0051] Le procédé de capture d'oxygène dissous décrit ci-dessus peut être associé, et de préférence être précédé, d'une ou plusieurs opérations de désaérage bien connue de
25 l'homme du métier, le(s)dit(s) désaérage pouvant être effectué(s) par voie physique, chimique ou physico-chimique.

[0052] Le procédé de capture d'oxygène dissous décrit ci-dessus peut également comprendre une étape enzymatique visant à diminuer encore la teneur en oxygène dissous. Cette étape peut être réalisée simultanément au procédé de capture d'oxygène dissous dans
30 la présente invention, ou après ledit procédé selon l'invention. Une enzyme tout particulièrement adaptée est la catalase qui peut être trouvée dans tous les organismes aérobies et plus particulièrement dans les navets ou dans la plupart des racines des plantes, dans la levure et dans le foie des animaux, par exemple dans le foie de bovin.

[0053] La catalase peut avantageusement être utilisée à une concentration comprise entre
35 01 mg/L et 10 mg/L, une concentration d'environ 1 mg/L étant généralement suffisante

lorsque l'étape enzymatique est conduite après le procédé de l'invention, pour abaisser encore les teneurs finales en oxygène dissous.

[0054] Selon la théorie, reconnue de l'homme du métier, la réaction de capture de l'oxygène par une hydroxylamine peut être représentée selon la formule suivante (où
5 l'hydroxylamine exemplifiée est la DEHA) :



[0055] Ainsi, d'une manière générale et théorique, on considère qu'environ 1 partie par million (ppm en poids) d'au moins une hydroxylamine (A) est requise pour piéger 1 partie par
10 million d'oxygène dissous. En pratique, on considère qu'il convient d'utiliser d'environ 2 ppm à environ 3 ppm en poids d'au moins une hydroxylamine (A) par ppm d'oxygène dissous à capter.

[0056] Les doses utiles de la composition selon la présente invention dépendent donc de la quantité d'oxygène dissous dans l'eau à traiter. Ainsi, et à titre d'exemple uniquement, le
15 procédé selon l'invention met en œuvre une quantité d'au moins un composé (A) comprise entre environ 0,001 parties et environ 500 parties pour 10⁶ parties en poids d'eau à traiter. De préférence, cette quantité est comprise entre environ 0,01 parties et environ 200 parties pour 10⁶ parties en poids d'eau à traiter.

[0057] La présente invention est maintenant expliquée plus en détails au moyen des
20 exemples qui suivent et qui sont présentés uniquement à titre illustratif, sans donner une quelconque limitation aux objets de l'invention qui sont définis dans les revendications annexées à la présente description.

EXEMPLES

[0058] Des études ont été conduites afin de déterminer la quantité d'oxygène dissous (DO) mesurée en fonction du temps à l'aide d'un appareil de mesure d'oxygène (oxymètre). L'électrode est calibrée dans l'air puis calibrée dans de l'eau saturée en air ajustée à pH
10,5 +/- 0,5 avec de l'hydroxyde de sodium (soude) à 10% en poids dans l'eau.

[0059] Les capteurs d'oxygène sont pesés sur une balance analytique et ajoutés au
30 mélange eau/soude, de manière que le pH de l'eau à traiter soit voisin de 10,5. Le taux d'oxygène capté est enregistré en fonction du temps.

[0060] Les essais sont réalisés dans un ballon tricol, équipé d'une sonde à oxygène, d'une sonde à pH et d'une sonde de température. On introduit une quantité d'environ 700 mL d'eau distillée. Le ballon est ainsi presque complètement rempli, de sorte que le ciel gazeux est
35 minimisé, de manière à éviter la dissolution en continu de l'oxygène gazeux, et de manière à

pouvoir suivre correctement la consommation d'oxygène. Les tests décrits ici ont pour but le suivi de la consommation (capture) d'oxygène dissous dans l'eau, au moyen des compositions selon l'invention, les tests étant conduits en système fermé, c'est-à-dire sans apport d'oxygène par le ciel ou l'atmosphère ambiante, et empêcher ainsi la dissolution continue d'oxygène dans la solution analysée au fur et à mesure de sa réaction avec l'anti-oxygène (« oxygen scavenger ») en solution.

[0061] L'eau distillée introduite dans le ballon est prélevée préalablement et stockée, afin d'être à température ambiante, à laquelle les tests sont réalisés. On évite ainsi les variations de température au cours des mesures de consommation d'oxygène. Ceci permet également de réaliser plusieurs essais sur un même prélèvement d'eau. On équipe le ballon de la sonde à oxygène et de la sonde à pH qui permet également la mesure de la température. Le milieu est mis sous agitation et amené à un pH d'environ 10,5 (condition d'utilisation des eaux de chaudières) par ajout d'une solution aqueuse à 10% en poids d'hydroxyde de sodium. Les cols non utilisés par les sondes sont bouchés hermétiquement.

[0062] Au temps $t = 0$, on injecte rapidement, à l'aide d'une seringue graduée, 26 μL (soit environ 37 $\mu\text{L/L}$) de la composition à tester dans le milieu et le récipient est refermé. On suit alors, au cours du temps, l'évolution de la teneur en oxygène, du pH et de la température. Il est possible d'effectuer une autre injection de solution au cours de la manipulation. Ceci permet de vérifier la reprise de la réaction après un nouvel ajout de la composition à tester. Il est possible d'effectuer une seconde injection de la composition à tester.

[0063] L'oxymètre utilisé est un appareil de mesure optique de l'oxygène dissous LDO (« Luminecent Dissolved Oxygen ») de Hach Lange (www.hach-lange.com). La méthode optique de mesure de l'oxygène dissous élimine les inconvénients liés aux mesures électrochimiques traditionnelles. Il n'y a en outre pas de risque de catalyse par les métaux présents au niveau des autres types de sonde (par exemple électrochimique, avec dissolution possible de Ni, Pt qui pourraient activer le système « oxygen scavenger »).

[0064] Le principe de mesure LDO repose sur une mesure optique (phénomène physique de luminescence) faisant appel à la propriété de certains matériaux à émettre de la lumière lorsqu'ils sont excités par un stimulus autre que la chaleur. Dans le cas du principe LDO, la lumière joue le rôle de stimulus.

[0065] En associant un luminophore approprié à une longueur d'onde adéquate de lumière d'excitation, l'intensité de la luminescence et le temps qu'elle met à s'estomper dépendent de la concentration en oxygène autour du matériau.

[0066] Le capteur LDO Hach Lange est constitué de deux composants : la capsule du capteur avec le revêtement du luminophore sur un matériau conducteur transparent et le

corps de la sonde équipé d'une diode électroluminescente (DEL) bleue qui émet la lumière déclenchant la luminescence, d'une DEL rouge jouant le rôle d'élément de référence, d'une photodiode et d'une unité électronique. La capsule du capteur est vissée sur le corps de la sonde et immergée dans l'eau. Les molécules d'oxygène de l'échantillon sont donc en
5 contact direct avec le luminophore.

[0067] Pour réaliser une mesure, la DEL d'excitation transmet une impulsion de lumière bleue. La lumière bleue riche en énergie permet de réaliser des mesures de haute précision. L'impulsion de lumière (50 ms) traverse le matériau transparent situé sur le luminophore, auquel il transfère une partie de son énergie. Certains électrons situés dans le luminophore
10 passent alors de leur niveau d'énergie de base à un niveau supérieur. En quelques microsecondes, ils reviennent ensuite à leur niveau d'origine en passant par une série de niveaux intermédiaires, émettant ainsi l'énergie perdue sous la forme de lumière rouge.

[0068] Lorsque les molécules d'oxygène sont en contact avec le luminophore, deux effets se produisent : premièrement, les molécules d'oxygène peuvent absorber l'énergie des
15 électrons de niveau supérieur et leur permettre de revenir à leur niveau d'énergie de base sans émettre de lumière. Plus la concentration en oxygène est élevée, plus la réduction de l'intensité de la lumière rouge est importante. Les molécules d'oxygène provoquent également des « chocs » dans le luminophore, de sorte que les électrons retombent plus rapidement du niveau d'énergie supérieur. La durée de vie de la lumière rouge émise est
20 donc raccourcie. Ces deux phénomènes portent le nom d'extinction.

[0069] Le pH du milieu aqueux duquel on recherche à capter l'oxygène dissous est suivi par sonde pH ECS (électrode saturée au calomel).

[0070] Comme indiqué précédemment, il est possible d'effectuer un second ajout de composition à tester selon l'invention, afin de poursuivre encore plus loin l'évolution de la
25 consommation d'oxygène. Dans les tests qui suivent, un second ajout, de volume identique égal à 26 μL , est effectué 20 minutes après la première injection, cette durée correspondant au temps au plus au bout duquel la concentration en oxygène est quasiment stabilisée. Pour réaliser cette seconde injection, le système est ouvert rapidement puis refermé après injection à l'aide d'une seringue graduée.

30 **[0071]** La quantité de composition de capteur d'oxygène selon l'invention dans le volume d'eau traité est de 26 μL (24 mg), ce qui correspond à l'introduction d'environ 2 à 3 ppm de DEHA pure pour 1 ppm d'oxygène dissous.

[0072] Comme déjà indiqué, les tests ci-dessous sont réalisés à température ambiante, et à pH de l'ordre de 10,5 (ajustement à l'aide d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à
35 10% en poids). Les relevés sont effectués en continu, pendant 30 minutes.

[0073] Les résultats sont présentés dans le Tableau 1 ci-dessous :

-- Tableau 1 --

<i>Exemple</i>	<i>Composé A (partie en poids)</i>	<i>Composé B (parties en poids)</i>	<i>Composé C (parties en poids)</i>	<i>Teneur en O₂ (ppm) initial / final</i>	<i>Consommation d'oxygène (ppm)</i>
1	DEHA 85 (10)	-	orcinol (1)	8,4 / 8,1	-0,3
2	DEHA 85 (10)	TBHQ (1)	-	8,4 / 4,8	-3,6
3	DEHA 85 (10)	TBHQ (1)	orcinol (1)	8,4 / 0,4	-8,0
4	DEHA 85 (10)	HQ (0,05)	-	8,2 / 6,6	-1,6
5	DEHA 85 (10)	HQ (0,05)	orcinol (1)	8,5 / 2,1	-6,4
6	DEHA 85 (10)	tBuCat (1)	-	8,9 / 4,2	-4,7
7	DEHA 85 (10)	tBuCat (1)	résorcinol (1)	9,2 / 1,8	-6,4
8	DEHA 85 (1)	-	-	8,4 / 8,2	-0,2
9	DEHA 85 (90)	-	orcinol (5) + résorcinol (5)	8,2 / 7,9	-0,3
10	DEHA 85 (90)	TBHQ (5) + tBuCat (5)	-	8,0 / 2,4	-5,6
11	DEHA 85 (90)	pyrogallol (10)	-	8,2 / 2,9	-5,3
12	DEHA 85 (90)	TBHQ (5)	résorcinol (5)	8,1 / 0,4	-7,7
13*	DEHA 85 (63)	TBHQ (18,5)	résorcinol (18,5)	8,1 / 0,2	-7,9
14*	DEHA 85 (63)	pyrogallol (37)	-	8,1 / 0,2	-7,9
15	DEHA 85 (10)	HQ (0,05)	orcinol (0,05)	8,2 / 0,3	-7,9
16	DEHA 85 (10)	TBHQ (0,5)	orcinol (0,5)	7,9 / 0,1	-7,8
17	DEHA 85 (10)	tBuCat (0,5)	résorcinol (0,5)	7,8 / 1,2	-6,6

<i>Exemple</i>	<i>Composé A (partie en poids)</i>	<i>Composé B (parties en poids)</i>	<i>Composé C (parties en poids)</i>	<i>Teneur en O₂ (ppm) initial / final</i>	<i>Consommation d'oxygène (ppm)</i>
18	DEHA 85 (10)	épicatéchine (1)	-	7,7 / 7,3	-0,4
19	DEHA 85 (10)	myricétine (1)	-	7,8 / 2,7	-5,1

* : mise en œuvre de 60 µL/L de composition à tester, contre 37 µL/L pour les autres exemples.

- DEHA 85 : diéthylhydroxylamine à 85% dans l'eau, commercialisée par Arkema,
- TBHQ : 2-*tertio*-butylhydroquinone, commercialisé par Eastman Chemical,
- 5 ○ HQ : hydroquinone, commercialisé par Sigma Aldrich,
- tBuCat : 4-*tertio*-butylcatéchol (ou 4-*tertio*-butyl-1,2 dihydroxybenzène), commercialisé par Sigma Aldrich,
- Orcinol : 1,3-dihydroxy-5-méthylbenzène, commercialisé par Sigma Aldrich,
- Résorcinol : 1,3-dihydroxybenzène, commercialisé par Sigma Aldrich,
- 10 ○ Pyrogallol : 1,2,3-trihydroxybenzène, commercialisé par Sigma Aldrich,
- Épicatéchine : 2-(3,4-dihydroxyphényl)chromane-3,5,7-triol, commercialisé par Sigma Aldrich,
- Myricétine : 3,5,7-trihydroxy-2-(3,4,5-trihydroxyphényl)-4-chroménone, commercialisé par Sigma Aldrich.

15

[0074] Les résultats ci-dessus montrent que la consommation d'oxygène est observée lorsque la DEHA (composé (A)) est activée avec un composé (B) ou avec un composé (C). Cette activation de la DEHA est cependant grandement améliorée, lorsque la DEHA est activée avec un mélange d'au moins un composé (B) et au moins un composé (C),

20 conformément à la présente invention.

[0075] La Figure 1 présente les courbes de concentration en oxygène en fonction du temps, obtenues après deux injections de compositions à tester, de 26 µL chacune, la première à t = 0 et la seconde à t = 20 minutes.

[0076] Les compositions testées et présentées dans la figure 1 sont décrites dans le

25 tableau 2 ci-dessous, dans lequel les quantités sont exprimées en % en poids :

-- Tableau 2 --

<i>Composition</i>	<i>DEHA 85</i>	<i>HQ</i>	<i>Résorcinol</i>	<i>TBHQ</i>	<i>tBuCat</i>
DEHA-HQ	90	10	-	-	-
T1	90	-	5	5	-
T2	90,1	-	5	2	2,9
T3	88	-	5	7	-

[0077] De très bons résultats sont obtenus avec les ternaires DEHA/TBHQ/orcinol, DEHA/tBuCat/orcinol et DEHA/tBuCat/résorcinol. Les courbes de la Figure 1 montrent très distinctement l'efficacité des compositions anti-oxygène selon l'invention, par rapport à la composition DEHA-HQ connue de l'art antérieur.

- 5 **[0078]** La Figure 2 présente les courbes de consommation d'oxygène en fonction du temps, et obtenues en testant des mélanges DEHA/orcinol/TBHQ à différentes concentrations. Ces courbes montrent que même de très faibles concentrations de composé (B) et/ou de composé (C) dans les compositions selon la présente invention sont suffisantes pour activer de manière très importante le composé (A) capteur d'oxygène, ici, la DEHA.

10

Changement de couleur - Coloration de l'eau

[0079] Il a également été observé que les compositions selon l'invention entraînent une coloration de l'eau, après leur injection. Les colorations observées visuellement sont regroupées dans le tableau 3 suivant :

15

-- Tableau 3 --

<i>Solution injectée</i>	<i>Coloration de l'eau</i>
DEHA/orcinol (10/1)	Aucune
DEHA/HQ (10/0,05)	Aucune
DEHA/t-BuCat (10/0,05)	Aucune
DEHA/catéchol (10/0,05)	Aucune
DEHA/t-BuCat (10/1)	Aucune
DEHA/orcinol/t-BuCat (10/1/1)	rose-orangé
DEHA/orcinol/catéchol (10/1/1)	jaune de plus en plus foncé jusqu'à vert puis éclaircissement jusqu'à jaune pâle
DEHA/résorcinol/t-BuCat (10/1/1)	orange très léger
DEHA/résorcinol/catéchol (10/1/1)	vert fort à la première injection puis rose fushia, encore plus foncé après la deuxième injection
DEHA/t-BuHQ/orcinol (10/1/1)	orange léger
DEHA/t-BuHQ/résorcinol (10/1/1)	orange très léger

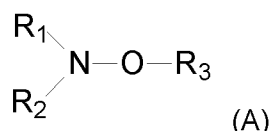
20

[0080] Ces résultats montrent qu'il existe une possibilité avantageuse de suivre l'efficacité du système de capture de l'oxygène dissous par variation de la couleur, suivi en ligne par UV-visible, qui peut compléter et supporter les dispositifs de suivi de pH et/ou de conductimétrie. Ce simple suivi de l'évolution de la couleur de l'eau traitée à l'aide des compositions de l'invention permet ainsi d'évaluer facilement la concentration en oxygène dissous et ainsi de décider aisément si une nouvelle injection de capteurs d'oxygène est nécessaire ou non.

REVENDICATIONS

5 **1.** Composition comprenant :

a) de 1% à 99,9% en poids, de préférence de 25% à 99,9%, de préférence encore de 40% à 99,9%, de manière tout à fait préférée de 50% à 99,9%, d'au moins une amine de formule générale (A) :



10 dans laquelle R_1 , R_2 , et R_3 , identiques ou différents, sont choisis indépendamment l'un de l'autre parmi l'atome d'hydrogène, les radicaux alkyle, éventuellement substitués, comportant de 1 à 8 atomes de carbone, et les radicaux aryle, tel que phényle, benzyle, ou tolyle, éventuellement substitués ;

b) de 0,05% à 98% en poids, de préférence de 0,1% à 50%, de préférence encore de 0,1% à 20%, d'au moins un composé (B) comportant un motif di-hydroxy-benzène, éventuellement substitué, les fonctions –OH étant positionnées en position 1 et 2 ou 1 et 4 (substitutions *ortho* ou *para*) ;

et

c) de 0,05% à 98% en poids, de préférence de 0,1% à 50%, de préférence encore de 0,1% à 20%, d'au moins un composé (C) comportant un motif di-hydroxy-benzène, éventuellement substitué, les fonctions –OH étant positionnées en position 1 et 3 (substitution *méta*).

2. Composition selon la revendication 1, dans laquelle le radical R_3 dans la formule générale (A) représente l'atome d'hydrogène.

25

3. Composition selon la revendication 1 ou la revendication 2, dans laquelle la au moins une amine de formule générale (A) est choisi parmi hydroxylamine, N-méthylhydroxylamine, N,N-diméthylhydroxylamine, N-éthylhydroxylamine, N,N-diéthylhydroxylamine, N-méthyl-N-éthylhydroxylamine, N-propylhydroxylamine, N,N-dipropylhydroxylamine, N-n-butylhydroxylamine, N-*tert*-butylhydroxylamine, N-heptylhydroxylamine, N-octylhydroxylamine, O-méthylhydroxylamine, O-hexylhydroxylamine, O-méthyl-N,N-diéthylhydroxylamine, O-éthyl-N,N-diméthylhydroxylamine, chlorhydrate de N,N-diéthylhydroxylamine, phosphate de O-méthylhydroxylamine, N-benzylhydroxylamine (ou β -benzylhydroxylamine), O-benzylhydroxylamine (ou α -benzylhydroxylamine) et acétate de

30

N,N-diéthylhydroxylamine, ainsi que les sels desdits composés, seuls ou en mélanges de deux ou plusieurs des ces composés et/ou de leurs sels, en toutes proportions.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle
5 la au moins une amine de formule (A) est la N,N-diéthylhydroxylamine (ou DEHA), et/ou un de ses sels, par exemple tartronates ou sulfates, et de manière tout à fait préférée, la au moins une amine de formule (A) est la DEHA.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle
10 le composé (B) est choisi parmi hydroquinone, catéchol, *tert*-butylhydroquinone (TBHQ), *tert*-butylcatéchol (tBuCat), 1,4-dihydroxybenzène-2-sulfonate de potassium, 2-chloro-1,4-dihydroxybenzène, 1,4-dihydroxy-2-méthoxy-benzène, 1,4-dihydroxy-2-méthylbenzène, 1,4-dihydroxy-2-phénylbenzène, 1,4-dihydroxy-2-(*para*-nitrophényl) benzène, 1,4-dihydroxy-2-(*para*-méthoxyphényl)benzène, 1,4-dihydroxy-2-*tert*-butylbenzène, 1,2-dihydroxy-4-*tert*-
15 butylbenzène, 1,4-dihydroxy-2,5-diméthylbenzène, 1,4-dihydroxy-2,6-diméthylbenzène, acide caféique, et autres, de manière préférée, le composé (B) est l'hydroquinone, la *tert*-butylhydroquinone ou le *tert*-butylcatéchol, plus spécifiquement le composé (B) est la *tert*-butylhydroquinone ou le *tert*-butylcatéchol, ainsi que les mélanges de deux ou plusieurs composés (B), en toutes proportions.

20

6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le composé (C) est choisi parmi résorcinol, orcinol, 4-hexylrésorcinol, 2,5-diméthyl-4-éthylrésorcinol, 1,2,3-trihydroxybenzène, 1,3,5-trihydroxybenzene (phloroglucinol), 1,2,4-trihydroxybenzène, 5-*tert*-butyl-1,2,3-dihydroxybenzène, myricétine, purpurine, acide gallique
25 et ses esters alkyliques, tels que par exemple le gallate de n-propyle, et autres, ainsi que les mélanges de deux ou plusieurs d'entre eux en toutes proportions, de préférence le composé (C) est le résorcinol ou l'orcinol, ou leurs mélanges en toutes proportions.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle
30 le rapport molaire (B)/(C) est compris entre 1:20 et 20:1, de préférence entre 1:10 et 10:1, plus préférentiellement entre 1:5 et 5:1, et typiquement le rapport molaire (B)/(C) est d'environ 1:1.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, choisie parmi les mélanges DEHA/TBHQ/orcinol, DEHA/TBHQ/résorcinol, DEHA/tBuCat/orcinol et DEHA/tBuCat/résorcinol.

5 **9.** Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprennent au moins de la DEHA en quantité comprise entre 40% en poids et 99% en poids par rapport au poids total de la composition et un mélange d'au moins un composé (B) et d'au moins un composé (C), ledit mélange étant en quantité comprise entre 1% en poids et 40% en poids par rapport au poids total de ladite composition.

10

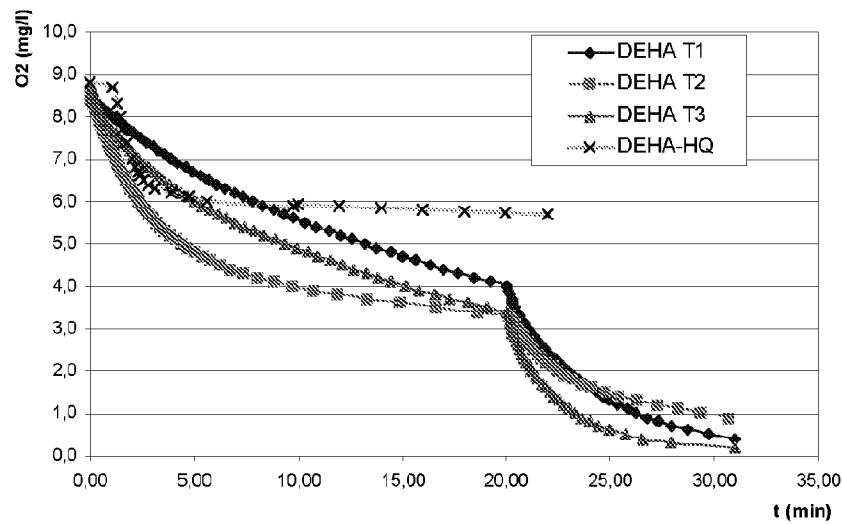
10. Utilisation d'au moins une composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, pour la capture de l'oxygène dissous dans un système aqueux.

11. Utilisation selon la revendication 10, dans laquelle le système aqueux comprenant
15 de l'oxygène dissous est un système aqueux présent dans les ballons de chaudière, les corps de chauffe de chaudières, dans tout système de circuit de chaudière industrielle ou domestique, dans les centrales thermiques, les centrales nucléaires, les installations géothermiques, les installations de chauffage solaire.

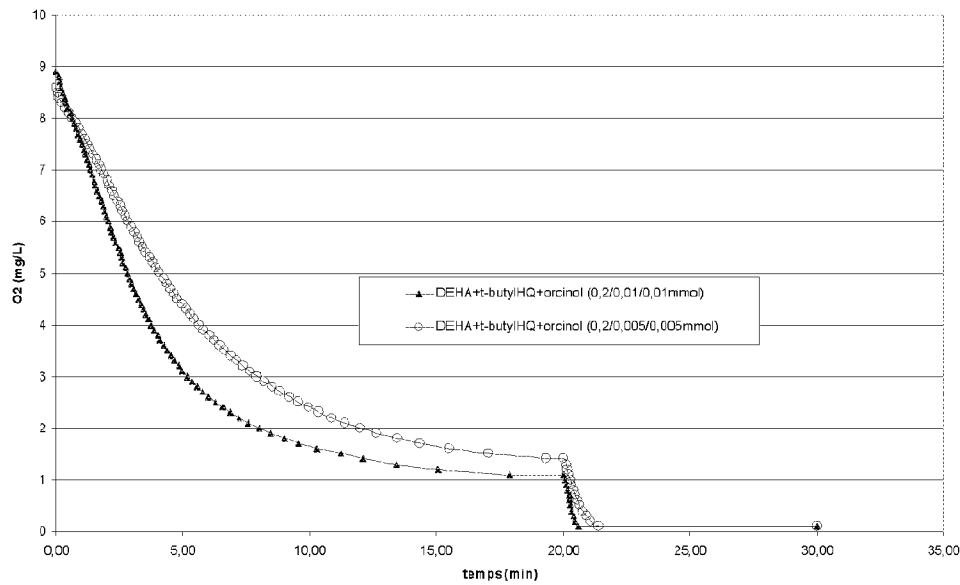
20 **12.** Procédé de capture de l'oxygène dissous dans tous systèmes où circule un fluide aqueux, quelles que soient la température et la pression, ledit procédé consistant à mettre en contact ledit fluide aqueux contenant l'oxygène dissous avec une quantité efficace d'au moins une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

25 **13.** Procédé selon la revendication 12, dans lequel est mise en œuvre une quantité d'au moins un composé (A) comprise entre environ 0,001 parties et environ 500 parties pour 10^6 parties en poids d'eau à traiter, de préférence, comprise entre environ 0,01 parties et environ 200 parties pour 10^6 parties en poids d'eau à traiter.

1/1



-- Figure 1 --



-- Figure 2 --

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2012/051013

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C02F5/12 C23F11/14
ADD.

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)
C02F C23F

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, BIOSIS, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 895 703 A (ZUPANOVICH JOHN D [US] ET AL) 23 January 1990 (1990-01-23) column 1, line 13 - line 28 column 3, line 7 - column 4, line 16; claims; table 3 -----	1-13
X	EP 0 588 494 A1 (GRACE W R & CO [US] BETZDEARBORN INC [US]) 23 March 1994 (1994-03-23) page 2, line 12 - line 30 page 6, line 33 - line 49; claims; figures 5-6 -----	1-13
A	EP 0 505 633 A1 (BETZ EUROP INC [US]) 30 September 1992 (1992-09-30) page 3, line 37 - line 48; claims; table 3 -----	1-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family 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 application or patent 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

Date of the actual completion of the international search

11 September 2012

Date of mailing of the international search report

24/09/2012

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Glod, Guy

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2012/051013

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4895703	A	23-01-1990	NONE

EP 0588494	A1	23-03-1994	AT 174638 T 15-01-1999
		BR 9303402 A	15-03-1994
		CO 4230270 A1	19-10-1995
		DE 69322568 D1	28-01-1999
		DE 69322568 T2	29-04-1999
		EP 0588494 A1	23-03-1994
		GB 2272431 A	18-05-1994
		GB 2303848 A	05-03-1997
		US 5587109 A	24-12-1996
		US 5830383 A	03-11-1998

EP 0505633	A1	30-09-1992	AT 115094 T 15-12-1994
		DE 69105716 D1	19-01-1995
		DE 69105716 T2	18-05-1995
		EP 0505633 A1	30-09-1992
		ES 2067859 T3	01-04-1995
		US 5256311 A	26-10-1993

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2012/051013

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C02F5/12 C23F11/14
ADD.

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)
C02F C23F

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)

EPO-Internal, WPI Data, BIOSIS, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 4 895 703 A (ZUPANOVICH JOHN D [US] ET AL) 23 janvier 1990 (1990-01-23) colonne 1, ligne 13 - ligne 28 colonne 3, ligne 7 - colonne 4, ligne 16; revendications; tableau 3 -----	1-13
X	EP 0 588 494 A1 (GRACE W R & CO [US] BETZDEARBORN INC [US]) 23 mars 1994 (1994-03-23) page 2, ligne 12 - ligne 30 page 6, ligne 33 - ligne 49; revendications; figures 5-6 -----	1-13
A	EP 0 505 633 A1 (BETZ EUROP INC [US]) 30 septembre 1992 (1992-09-30) page 3, ligne 37 - ligne 48; revendications; tableau 3 -----	1-13



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



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'appartenant 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

11 septembre 2012

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

24/09/2012

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Glod, Guy

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2012/051013

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4895703	A	23-01-1990	AUCUN	

EP 0588494	A1	23-03-1994	AT 174638 T	15-01-1999
			BR 9303402 A	15-03-1994
			CO 4230270 A1	19-10-1995
			DE 69322568 D1	28-01-1999
			DE 69322568 T2	29-04-1999
			EP 0588494 A1	23-03-1994
			GB 2272431 A	18-05-1994
			GB 2303848 A	05-03-1997
			US 5587109 A	24-12-1996
			US 5830383 A	03-11-1998

EP 0505633	A1	30-09-1992	AT 115094 T	15-12-1994
			DE 69105716 D1	19-01-1995
			DE 69105716 T2	18-05-1995
			EP 0505633 A1	30-09-1992
			ES 2067859 T3	01-04-1995
			US 5256311 A	26-10-1993
