

(19)



(11)

**EP 1 237 628 B1**

(12)

**FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention de la délivrance du brevet:  
**14.05.2008 Bulletin 2008/20**

(51) Int Cl.:  
**A62D 3/00 (2007.01)**

(21) Numéro de dépôt: **00971499.9**

(86) Numéro de dépôt international:  
**PCT/FR2000/002967**

(22) Date de dépôt: **25.10.2000**

(87) Numéro de publication internationale:  
**WO 2001/030452 (03.05.2001 Gazette 2001/18)**

(54) **COMPOSITION ET PROCEDE POUR LA DESTRUCTION DE POLLUANTS ORGANOPHOSPHORES ET/OU ORGANOSOUFRES**

VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUM ZERSTÖREN VON ORGANISCHEN PHOSPHOR- UND/ ODER SCHWEFELVERBINDUNGSSCHADSTOFFEN

COMPOSITION AND METHOD FOR DESTROYING ORGANOPHOSPHOROUS AND/OR ORGANOSULPHUROUS POLLUTANTS

(84) Etats contractants désignés:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE**

- **LION, Claude**  
**F-75016 Paris (FR)**
- **DA CONCEICAO, Louis**  
**F-95870 Bezons (FR)**

(30) Priorité: **29.10.1999 FR 9913571**

(74) Mandataire: **Chaillot, Geneviève**  
**Cabinet Chaillot**  
**16-20, avenue de L'Agent Sarre**  
**B.P. 74**  
**92703 Colombes Cédex (FR)**

(43) Date de publication de la demande:  
**11.09.2002 Bulletin 2002/37**

(73) Titulaire: **ARKEMA FRANCE**  
**92700 Colombes (FR)**

(56) Documents cités:  
**WO-A-94/00548**                      **FR-A- 2 651 133**  
**FR-A- 2 676 368**                      **FR-A- 2 761 080**  
**US-A- 4 338 260**                      **US-A- 4 459 240**

(72) Inventeurs:  
• **SCHIRMANN, Jean-Pierre**  
**F-69600 Oullins (FR)**  
• **PRALUS, Christian**  
**F-69450 St Cyr au Mont d'Or (FR)**

**EP 1 237 628 B1**

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

## Description

**[0001]** La présente invention concerne la décontamination de matériaux fragiles souillés par des agents toxiques tels que les composés organophosphorés et les composés organosoufrés sans entraîner de dégradation notable desdits matériaux. Elle porte en particulier sur un nouvel agent de décontamination ainsi que sur une composition et un procédé de destruction de ces polluants organophosphorés et/ou organosoufrés.

**[0002]** L'invention s'applique plus particulièrement au traitement des matériaux fragiles contaminés par des composés organophosphorés, tels que les organophosphates, les amidophosphates, les organoamidophosphates, les phosphorothionates, les phosphonothionates et les phosphonoamidothionates utilisés dans le domaine de l'agriculture comme insecticides et pesticides, ainsi que par des composés organosoufrés du type R-S-R', R et R' représentant notamment des radicaux hydrocarbonés et des radicaux hydrocarbonés halogénés.

**[0003]** Parmi les composés organophosphorés les plus connus, les composés comme le O,O-diéthyl-O-p-nitrophényl phosphate (Paraoxon®), le O,O-diéthyl-O-p-nitrophényl phosphonothioate (Parathion®) et le O,O-diéthyl-O-(2-isopropyl-9-méthyl-6-pyrimidyl)-phosphorothioate x(Diazinon®) jouent un grand rôle en agriculture comme insecticides ou comme pesticides.

**[0004]** Par ailleurs, les composés organosoufrés toxiques, tels que le sulfure de dichloro-2, 2'-diéthyle ou le sulfure de 2-phényl-2-chlorodiéthyle sont également des agents chimiques très agressifs et dont la stabilité leur permet de persister sur un terrain contaminé pendant plusieurs années, sans connaître une diminution sensible de toxicité.

**[0005]** Il est donc important de pouvoir posséder, dans le cas d'utilisation intentionnelle ou accidentelle de tels composés, une composition décontaminante capable de pouvoir décontaminer rapidement et efficacement les matériaux contaminés par des agents toxiques.

**[0006]** Les compositions les plus efficaces actuellement disponibles dans la technique de décontamination sont des solutions d'hydroxyde de sodium en milieu aqueux ou dans le méthylglycol en présence d'amine, ou d'hypochlorite de calcium ; cependant, de telles solutions sont corrosives vis-à-vis des matériaux fragiles et notamment les alliages de métaux légers.

**[0007]** Il est bien connu que les composés nucléophiles sont des produits efficaces pour éliminer les agents toxiques de la série des organophosphorés et des organosoufrés. Ainsi, l'anion hydroxyle en milieu fortement basique est apte à neutraliser ces agents toxiques. Toutefois, l'efficacité obtenue s'accompagne d'une forte agressivité vis-à-vis des matériaux à décontaminer.

**[0008]** Une autre voie consiste à utiliser, en milieu peu basique, voire proche de la neutralité, des composés peroxygénés tels que l'eau oxygénée, l'hydroperoxyde de tertibutyle, les perborates et les peracides, en raison de leurs propriétés à la fois nucléophiles et oxydantes.

**[0009]** Les différents composés peroxygénés sont utilisés dans des solutions contenant des agents tensio-actifs du type ammonium quaternaire, améliorant le contact entre le réactif peroxygéné et l'agent toxique lors de la décontamination.

**[0010]** Les peroxydes proposés à l'heure actuelle dans la décontamination de matériaux souillés par les différentes familles d'agents toxiques, notamment le Paracxon® et les composés soufrés, se présentent sous la forme de solutions aqueuses de peracides linéaires à longue chaîne carbonée, de pH compris entre 6 et 8, ou de solutions aqueuses à base de peracides industriels comme le monoperoxyphthalate de magnésium ou l'acide phthalimidoperhexanoïque, ces peracides étant, dans les deux cas, associés à des agents tensio-actifs en particulier du type sel d'ammonium quaternaire. Cependant, les premiers peracides ne sont pas disponibles dans le commerce et présentent une stabilité et une solubilité médiocres, et les seconds peracides, bien que disponibles dans le commerce, sont sous forme solide à température ambiante, présentent une stabilité médiocre à haute température et ne sont pas d'une manipulation aisée pour leur mise en oeuvre.

**[0011]** FR-A-2 761 080 décrit une composition contenant une solution aqueuse d'un acide percarboxylique, par exemple l'acide perpropionique, en combinaison avec un agent cationique ammonium quaternaire, par exemple le bromure de cétyle triméthyle ammonium. Cette composition est utilisée pour la décontamination de matériaux souillés par des composés organophosphorés. WO-A-94/00548 décrit une composition contenant une solution aqueuse d'un acide percarboxylique par exemple l'acide peracétique, et un agent tensio-actif cationique ammonium quaternaire.

**[0012]** Il subsiste donc un réel besoin de pouvoir disposer de solutions décontaminantes d'une stabilité plus grande et d'une manipulation plus facile que les peracides précités, afin de permettre la destruction totale et instantanée d'agents toxiques sur des matériaux fragiles.

**[0013]** La Société déposante a maintenant découvert que les acides percarboxyliques en C<sub>2</sub> à C<sub>4</sub> permettaient d'obtenir le résultat visé.

**[0014]** La présente invention a donc d'abord pour objet l'utilisation d'un acide choisi parmi les acides percarboxyliques en C<sub>2</sub> à C<sub>4</sub> dans la décontamination de matériaux souillés par des composés organophosphorés et/ou organosoufrés.

**[0015]** Avantageusement, l'acide percarboxylique utilisé se présente sous la forme d'une solution organique anhydre ou sensiblement anhydre dudit acide percarboxylique, en particulier telle qu'elle a été obtenue par réaction d'une solution



Des exemples d'agents tensio-actifs sont .

- le bromure de cétyl triméthyl ammonium ;
- le chlorure de cétyl triméthyl ammonium ;
- le bromure de cétyl diméthyl hydroxy-2 éthyl ammonium ;
- le bromure de cétyl méthyl bis (hydroxy-2 éthyl) ammonium ;
- le bromure de benzyl triméthyl ammonium ; et
- le bromure de cétyl diaza-1,4-bicyclo [2.2.2] octyl ammonium.

**[0025]** Ces agents tensio-actifs sont connus et, pour la plupart, disponibles dans le commerce. Ils peuvent être préparés par les méthodes décrites par C.A. Bunton et al., J. Am. Chem. Soc., 95, 2912(1973) et par L. Horner et al., Phosphorus and Sulfur, 11, 339(1981).

**[0026]** Le ou les agents tensio-actifs sont présents dans la composition aqueuse décontaminante en particulier à raison de  $10^{-3}$  à 0,1 mole par litre de composition.

**[0027]** La présente invention a également pour objet un procédé de décontamination de matériaux souillés par des composés organophosphorés et/ou organosoufrés, caractérisé par le fait que l'on applique sur le matériau souillé la composition telle que définie ci-dessus, par projection, pulvérisation ou simple lavage, ou que l'on fait tremper ledit matériau souillé dans un bac contenant la composition telle que définie ci-dessus.

**[0028]** Le rapport molaire d'acide percarboxylique en  $C_2$  à  $C_4$  par rapport au polluant est généralement de 5 à 10 pour les polluants organophosphorés (hydrolyse en phosphate) ou de 3 à 5 pour les polluants organosoufrés (oxydation en sulfone).

**[0029]** Les matériaux fragiles contaminés sont notamment des circuits électroniques (résine, composants électroniques, soudure), des alliages légers, des polymères (poly(méthacrylate de méthyle)), etc. Ces matériaux ont été pollués par déposition du toxique à la surface: il s'agit donc d'une décontamination en phase hétérogène.

**[0030]** Les essais effectués montrent une grande efficacité des compositions de l'invention pour la décontamination des agents toxiques, tels que le Paraoxon® et le sulfure de 2-phényl-2'-chlorodiéthyle.

**[0031]** L'emploi de la composition contenant l'acide percarboxylique en  $C_2$  à  $C_4$ , en particulier l'acide perpropionique, en combinaison avec l'agent tensio-actif du type ammonium quaternaire permet une dégradation pratiquement instantanée des composés toxiques organophosphorés et organosoufrés.

**[0032]** Les intérêts majeurs de l'invention sont que la composition présente une excellente stabilité dans le temps à des températures élevées, contrairement aux compositions classiques à base de peracides, et que l'acide percarboxylique en  $C_2$  à  $C_4$  se trouve sous la forme d'un liquide soluble dans l'eau, ce qui présente un avantage lors de la mise en oeuvre de la composition et qui permet d'obtenir la dégradation des agents toxiques précités, en particulier la dégradation totale du sulfure de 2-phényl-2'-chlorodiéthyle en sa forme sulfone non toxique, ce qui n'est pas le cas des autres peracides organiques qui sont uniquement disponibles sous forme solide et qui présentent une faible solubilité en phase aqueuse.

**[0033]** Les Exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée. Dans ces Exemples, les pourcentages sont en poids sauf indication contraire.

EXEMPLE 1 : Dégradation du O,O-diéthyl-O-p-nitrophényl phosphate (Paraoxon®)

**[0034]** On a utilisé une solution anhydre d'acide perpropionique ayant la composition suivante:

Acide perpropionique	17,1 %
Acide propionique	22,2 %
Propionate d'éthyle	59,5 %
Eau oxygénée	1 %
Acide sulfurique	0,05 %
Acide dipicolinique	0,08

qui avait été préparée selon la méthode décrite dans la demande de brevet français FR-A-2 519 634 mais avec le propionate d'éthyle comme solvant.

**[0035]** On a préparé différentes solutions organiques tamponnées à pH 9 ou 10 à partir de la solution anhydre précitée seule ou avec divers agents tensio-actifs (tels que rapportés dans le Tableau 1 ci-après), l'acide perpropionique étant à la concentration de  $3,78 \times 10^{-4}$  mole/l et les agents tensio-actifs, à la concentration de  $10^{-3}$  mole/l.

**[0036]** On a fait agir ces différentes solutions à 25°C sur le Paraoxon® à la concentration de  $3,78 \times 10^{-5}$  mole/litre.

**[0037]** Le suivi de la dégradation du Paraoxon a été effectué à 25°C selon une technique utilisant la spectrométrie UV-visible à la longueur d'onde de 402 nm, correspondant au maximum d'absorption de l'ion p-nitrophénate libéré.

## EP 1 237 628 B1

**[0038]** Les temps de demi-réaction (en secondes) sont indiqués dans le Tableau 1 ci-après.

Tableau 1

Agent tensio-actif	Temps de demi-réaction (s)	
	pH 9	pH 10
-	417	280
Bromure de cétyle triméthyle ammonium	170	135
Bromure de cétyle diméthyle 2-hydroxyéthyle ammonium	156	145
Bromure de cétyle méthyle bis (2-hydroxy éthyle) ammonium	160	114
Bromure de cétyle diazo-1,4-bicyclo [2.2.2] octyle ammonium	270	145
Chlorure de cétyle triméthyle ammonium	114	125
Bromure de benzyle triméthyle ammonium	325	265

**[0039]** Ces résultats montrent que la destruction du Paraoxon® par les solutions de l'acide perpropionique est une réaction rapide et efficace. En présence de tensio-actif du type ammonium quaternaire, les vitesses de destruction du Paraoxon® sont grandes et tout à fait remarquables.

### EXEMPLE 2 : Dégradation du sulfure de 2-phényl-2'-chlorodiéthyle

**[0040]** On a utilisé la même solution anhydre d'acide perpropionique qu'à l'Exemple 1.

**[0041]** On a préparé différentes solutions aqueuses tamponnées à pH 7 ou 9 à partir de la solution anhydre précitée seule ou avec l'agent tensio-actif chlorure de cétyle triméthyle ammonium, l'acide perpropionique étant à la concentration de  $15 \times 10^{-2}$  mole/litre et l'agent tensio-actif, à la concentration de  $10^{-3}$  mole/l.

**[0042]** On a fait agir ces différentes solutions à 25°C sur le sulfure de 2-phényl-2'-chlorodiéthyle à la concentration de  $5 \times 10^{-2}$  mole/l.

**[0043]** L'avancement de la réaction de destruction chimique du sulfure de 2-phényl-2'-chlorodiéthyle est déterminé par une analyse par chromatographie en phase gazeuse, consistant en prélèvements d'échantillons au cours du temps, analysés par chromatographie après addition d'un réducteur minéral (thiosulfate de sodium).

**[0044]** Les temps de demi-réaction (en secondes) sont indiqués dans le Tableau 2 ci-après.

Tableau 2

Agent tensio-actif	Temps de demi-réaction (s)	
	pH 7	pH 9
-	25	45
Chlorure de cétyle triméthyle ammonium	< 15	< 15
Bromure de benzyle triméthyle ammonium	24	31

**[0045]** Le Tableau 2 indique que la destruction du sulfure de 2-phényl-2'-chlorodiéthyle par l'acide perpropionique s'effectue rapidement, confirmant ainsi les propriétés exceptionnelles de l'acide perpropionique dans la décontamination des agents toxiques.

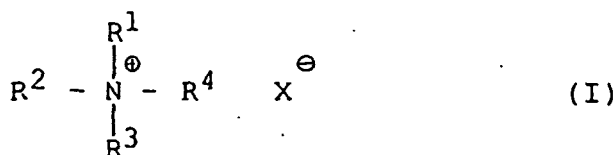
**[0046]** Les différents exemples ci-dessus mettent ainsi en évidence l'efficacité des solutions décontaminantes de la présente invention dans la destruction des différentes classes de composés toxiques organophosphorés et organosoufrés.

### **Revendications**

1. - Utilisation d'un acide choisi parmi les acides percarboxyliques en C<sub>2</sub> à C<sub>4</sub> dans la décontamination de matériaux souillés par des composés organophosphorés et/ou organosoufrés, ledit acide percarboxylique se présentant sous la forme d'une solution organique anhydre dudit acide percarboxylique.

## EP 1 237 628 B1

2. - Utilisation selon la revendication 1, **caractérisée par le fait que** la solution organique anhydre de l'acide percarboxylique est telle qu'elle a été obtenue par réaction d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène avec l'acide carboxylique correspondant miscible à l'eau, en présence d'un catalyseur et d'un solvant organique dont éventuellement celui qui a permis l'élimination continue par distillation azéotropique de l'eau du milieu réactionnel.
- 5
3. - Utilisation selon l'une des revendications 1 et 2, **caractérisée par le fait que** l'acide percarboxylique est l'acide perpropionique.
- 10
4. - Utilisation selon les revendications 2 et 3 prises simultanément, **caractérisée par le fait que** la solution organique anhydre de l'acide perpropionique comprend de l'acide perpropionique, comme produit, de l'acide propionique comme réactif n'ayant pas réagi, du propionate d'éthyle comme solvant, de l'eau oxygénée comme réactif n'ayant pas réagi, de l'acide sulfurique ou de l'acide borique comme catalyseur, et de l'acide dipicolinique comme stabilisant de la solution peracide fabriquée.
- 15
5. - Composition utilisable pour la décontamination de matériaux souillés par des composés organophosphorés et/ou organosoufrés, **caractérisée par le fait qu'**elle est constituée par une solution aqueuse à base d'au moins un acide percarboxylique en C<sub>2</sub> à C<sub>4</sub>, le ou les acides percarboxyliques ayant été introduits dans la composition sous la forme d'une solution organique anhydre.
- 20
6. - Composition selon la revendication 5, **caractérisée par le fait que** le ou les acides percarboxyliques ont été introduits dans la composition sous la forme d'une solution organique anhydre dudit acide percarboxylique, telle qu'elle a été obtenue par réaction d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène avec l'acide d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène avec l'acide carboxylique correspondant miscible à l'eau, en présence d'un catalyseur et d'un solvant organique dont éventuellement celui qui a permis l'élimination continue par distillation azéotropique de l'eau du milieu réactionnel.
- 25
7. - Composition selon l'une des revendications 5 et 6, **caractérisée par le fait que** l'acide percarboxylique est l'acide perpropionique.
- 30
8. - Composition selon les revendications 6 et 7 prises simultanément, **caractérisée par le fait que** l'acide percarboxylique a été introduit dans la composition sous la forme d'une solution organique anhydre, comprenant de l'acide perpropionique, comme produit, de l'acide propionique comme réactif n'ayant pas réagi, du propionate d'éthyle comme solvant, de l'eau oxygénée comme réactif n'ayant pas réagi, de l'acide sulfurique ou de l'acide borique comme catalyseur, et de l'acide dipicolinique comme stabilisant de la solution peracide fabriquée.
- 35
9. - Composition selon l'une des revendications 5 à 8, **caractérisée par le fait que** le ou les acides percarboxyliques sont présents dans la solution aqueuse à une concentration de 3,78 x 10<sup>-4</sup> à 0,15 mole/l.
- 40
10. - Composition selon l'une des revendications 5 à 9, **caractérisée par le fait que** la solution aqueuse est tamponnée à un pH compris entre 7 et 10.
- 45
11. - Composition selon la revendication 10, **caractérisée par le fait que** la solution aqueuse est tamponnée à un pH compris entre 9 et 10.
- 50
12. - Composition selon l'une des revendications 5 à 11, **caractérisée par le fait qu'**elle comprend également au moins un agent tensio-actif cationique.
- 55
13. - Composition selon la revendication 12, **caractérisée par le fait que** le ou les agents tensio-actifs cationiques sont du type ammonium quaternaire, étant notamment représentés par la formule (I):

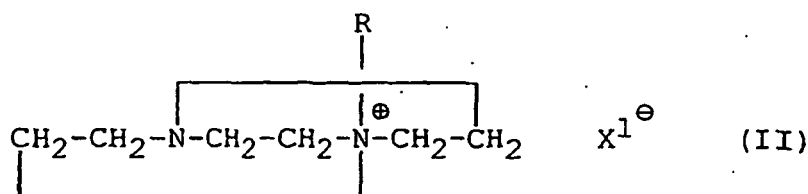


dans laquelle:

## EP 1 237 628 B1

- R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup>, identiques ou différents, représentent chacun un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou un groupe hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;
- R<sup>4</sup> représente un groupe benzyle ou un groupe alkyle linéaire ou ramifié en C<sub>11</sub>-C<sub>18</sub> ; et
- X représente un halogène ou un radical hydroxyle,

ou par la formule (II):



dans laquelle:

- R représente un groupe alkyle linéaire en C<sub>16</sub>; et
- X<sup>1</sup> représente un halogène.

14. - Composition selon la revendication 13, **caractérisée par le fait que** le ou les agents tensio-actifs sont choisis parmi:

- le bromure de cétyl triméthyl ammonium ;
- le chlorure de cétyl triméthyl ammonium;
- le bromure de cétyl diméthyl hydroxy-2 éthyl ammonium ;
- le bromure de cétyl méthyl bis (hydroxy-2 éthyl) ammonium ;
- le bromure de benzyl triméthyl ammonium ; et
- le bromure de cétyl diaza-1,4-bicyclo [2.2.2] octyl ammonium.

15. - Composition selon l'une des revendications 12 à 14, **caractérisée par le fait que** le ou les agents tensio-actifs sont présents à raison de 10<sup>-3</sup> à 0,1 mole par litre de composition.

16. - Procédé de décontamination de matériaux souillés par des composés organophosphorés et/ou organosoufrés, **caractérisé par le fait que** l'on applique sur le matériau souillé la composition telle que définie à l'une des revendications 5 à 15, par projection, pulvérisation ou simple lavage, ou que l'on fait tremper ledit matériau souillé dans un bac contenant la composition telle que définie à l'une des revendications 5 à 15.

### Claims

1. - The use of an acid chosen from the C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> percarboxylic acids in the decontamination of materials contaminated with organophosphorous and/or organosulphurous compounds, the said percarboxylic acid being present in the form of an anhydrous organic solution of the said percarboxylic acid.

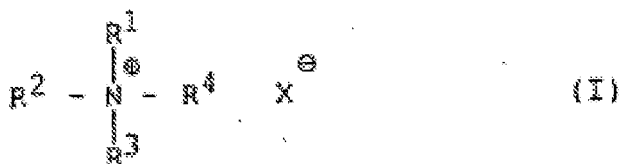
2. - Use in accordance with Claim 1, **characterised by** the fact that the anhydrous organic solution of the percarboxylic acid is such as is obtained by reacting an aqueous hydrogen peroxide solution with the corresponding water-miscible carboxylic acid, in the presence of a catalyst and an organic solvent, optionally one in which the water has been continuously eliminated from the reaction medium by azeotropic distillation.

3. - Use in accordance with one of Claims 1 and 2, **characterised by** the fact that the percarboxylic acid is perpropionic acid.

4. - Use in accordance with Claims 2 and 3 taken together, **characterised by** the fact that the anhydrous organic solution of the perpropionic acid comprises perpropionic acid as the product, propionic acid as the non-reacted reagent, ethyl propionate as the solvent, hydrogen peroxide as the non-reacted reagent, sulphuric acid or boric acid as the catalyst, and dipicolinic acid as the stabiliser in the manufactured peracid solution.

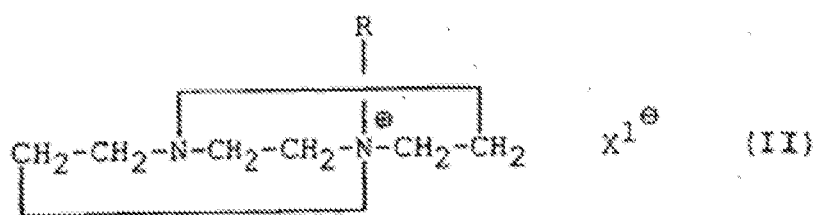
EP 1 237 628 B1

- 5
- 6
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35
5. - Composition that can be used for the decontamination of materials contaminated with organophosphorous and/or organosulphurous compounds, **characterised by** the fact that it is composed of an aqueous solution based on at least one C<sub>2</sub> to C<sub>4</sub> percarboxylic acid, and the percarboxylic acid or acids have been introduced into the composition in the form of an anhydrous organic solution.
  6. - Composition in accordance with Claim 5, **characterised by** the fact that the percarboxylic acid or acids have been introduced into the composition in the form of an anhydrous organic solution of the said percarboxylic acid, such as is obtained by reacting an aqueous hydrogen peroxide solution with the corresponding water-miscible carboxylic acid, in the presence of a catalyst and an organic solvent, optionally one in which the water has been continuously eliminated from the reaction medium by azeotropic distillation.
  7. - Composition in accordance with one of Claims 5 and 6, **characterised by** the fact that the percarboxylic acid is perpropionic acid.
  8. - Composition in accordance with Claims 6 and 7 taken together, **characterised by** the fact that the percarboxylic acid has been introduced into the composition in the form of an anhydrous or substantially anhydrous organic solution, comprising perpropionic acid as the product, propionic acid as the non-reacted reagent, ethyl propionate as the solvent, hydrogen peroxide as the non-reacted reagent, sulphuric acid or boric acid as the catalyst, and dipicolinic acid as the stabiliser in the manufactured peracid solution.
  9. - Composition in accordance with one of Claims 5 to 8, **characterised by** the fact that the percarboxylic acid or acids are present in the aqueous solution in a concentration of 3.78 x 10 to 0.15 mol/l.
  10. - Composition in accordance with one of Claims 5 to 9, **characterised by** the fact that the aqueous solution is buffered to a pH between 7 and 10.
  11. - Composition in accordance with Claim 10, **characterised by** the fact that the aqueous solution is buffered to a pH between 9 and 10.
  12. - Composition in accordance with one of Claims 5 to 11, **characterised by** the fact that it also contains at least one cationic surfactant.
  13. - Composition in accordance with Claim 12, **characterised by** the fact that the cationic surfactants are of the quaternary ammonium type, represented in particular by Formula (I):



where:

- R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup>, identical or different, each represent a C<sub>1</sub> to C<sub>4</sub> alkyl group or a C<sub>1</sub> to C<sub>4</sub> hydroxyalkyl group;
- R<sup>4</sup> represents a benzyl group or a linear or branched C<sub>11</sub> to C<sub>18</sub> alkyl group; and
- X represents a halogen or a hydroxyl radical; or by Formula (II) :



where:

- 15
- R represents a linear C<sub>16</sub> alkyl group; and
  - X represents a halogen.

14. - Composition in accordance with Claim 13, **characterised by** the fact that the surfactants are chosen from among:

- 20
- cetyl trimethyl ammonium bromide;
  - cetyl trimethyl ammonium chloride;
  - cetyl dimethyl hydroxy-2 ethyl ammonium bromide;
  - cetyl methyl bis (hydroxy-2 ethyl) ammonium bromide;
  - benzyl trimethyl ammonium bromide; and
  - cetyl diaza-1,4-bicyclo [2.2.2] octyl ammonium bromide.
- 25

15. - Composition in accordance with one of Claims 12 to 14, **characterised by** the fact that the surfactant or surfactants are present at a level of 10<sup>-3</sup> to 0.1 mol per litre of composition.

16. - Method for the decontamination of materials contaminated with organophosphorous and/or organosulphurous compounds, **characterised by** the fact that the composition as defined in one of Claims 5 to 15 is applied onto the contaminated material, by splashing, spraying or simply by washing, or that the said contaminated material is soaked in a bath containing the composition as defined in one of Claims 5 to 15.

30

35 **Patentansprüche**

1. Verwendung einer Säure, die aus Percarboxylsäuren mit C<sub>2</sub> bis C<sub>4</sub> ausgewählt ist, bei der Dekontaminierung von Werkstoffen, die mit organophosphathaltigen und/ oder schwefelhaltigen Verbindungen verunreinigt sind, wobei die Percarboxylsäure in Form einer organischen wasserfreien Lösung der Percarboxylsäure vorliegt.

40

2. Verwendung nach Anspruch 1, **gekennzeichnet durch** die Tatsache, daß die organische wasserfreie Percarboxylsäurelösung derartig ist, daß sie **durch** Reaktion einer wässrigen Wasserstoffperoxidlösung mit einer entsprechenden Carboxylsäure, die mit Wasser mischbar ist, im Beisein eines Katalysators und eines organischen Lösungsmittels erhalten wurde, darunter möglicherweise dasjenige, welches die dauerhafte Beseitigung von Wasser aus dem Reaktionsmedium durch Azeotropdestillation ermöglichte.

45

3. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **gekennzeichnet durch** die Tatsache, daß die Percarboxylsäure Perpropionsäure ist.

50

4. Verwendung nach Anspruch 3 abhängig von Anspruch 2, **gekennzeichnet durch** die Tatsache, daß die wasserfreie organische Perpropionsäurelösung Perpropionsäure als Produkt, Propionsäure als Reaktionsmittel, das nicht reagiert hat, Ethylpropionat als Lösungsmittel, sauerstoffhaltiges Wasser als Reaktionsmittel, das nicht reagiert hat, Schwefelsäure oder Borsäure als Katalysator und Dicapolinsäure als Stabilisator der erzeugten Persäurelösung enthält.

55

5. Zusammensetzung, die für die Dekontaminierung von Werkstoffen verwendbar ist, die durch organophosphorhaltige und/oder organoschwefelhaltige Verbindungen verunreinigt sind,

**gekennzeichnet durch**

die Tatsache, daß sie aus einer wässrigen Lösung auf Basis von zumindest einer Percarboxylsäure mit C<sub>2</sub> bis C<sub>4</sub> oder den Percarboxylsäuren besteht, die in die Zusammensetzung in Form einer organischen wasserfreien Lösung eingeführt wurden.

6. Zusammensetzung nach Anspruch 5,

**gekennzeichnet durch**

die Tatsache, daß die Percarboxylsäure oder Percarboxylsäuren in die Zusammensetzung in Form einer organischen wasserfreien Lösung der Percarboxylsäure eingeführt wurden, so daß sie durch Reaktion einer wässrigen Wasserstoffperoxidlösung mit einer wässrigen Wasserstoffperoxidlösung mit der entsprechenden Carboxylsäure, die mit Wasser mischbar ist, im Beisein eines Katalysators oder eines organischen Lösungsmittels erhalten wurde, darunter möglicherweise dasjenige, welches die dauerhafte Beseitigung von Wasser aus dem Reaktionsmedium durch Azeotropdestillation ermöglichte.

7. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 5 und 6,

**gekennzeichnet durch**

die Tatsache, daß die Percarboxylsäure die Perpropionsäure ist.

8. Zusammensetzung nach Anspruch 7 abhängig von Anspruch 6,

**gekennzeichnet durch**

die Tatsache, daß die Percarboxylsäure in die Zusammensetzung in Form einer organischen wasserfreien Lösung eingeführt wurde, welche die Perpropionsäure als Produkt, die Propionsäure als Reaktionsmittel, das nicht reagiert hat, Ethylpropionat als Lösungsmittel, sauerstoffhaltiges Wasser als Reaktionsmittel, das nicht reagiert hat, Schwefelsäure oder Borsäure als Katalysator und Dipicolinsäure als Stabilisator der hergestellten Persäurelösung enthält.

9. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 5 bis 8,

**gekennzeichnet durch**

die Tatsache, daß die Percarboxylsäure oder Percarboxylsäuren als wässrige Lösung mit einer Konzentration von  $3,78 \times 10^{-4}$  bis 0,15 mol/l vorliegen.

10. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 5 bis 9,

**gekennzeichnet durch**

die Tatsache, daß die wässrige Lösung auf einen pH-Wert gepuffert ist, der zwischen 7 und 10 liegt.

11. Zusammensetzung nach Anspruch 10,

**gekennzeichnet durch**

die Tatsache, daß die wässrige Lösung auf einen pH-Wert gepuffert ist, der zwischen 9 und 10 liegt.

12. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 5 bis 11,

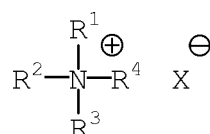
**gekennzeichnet durch**

die Tatsache, daß sie ebenfalls zumindest eine tensioaktive kationische Substanz umfasst.

13. Zusammensetzung nach Anspruch 12,

**gekennzeichnet durch**

die Tatsache, daß die tensioaktive kationische Substanz oder Substanzen vom quaternären Ammoniumtyp sind, der insbesondere durch die Formel (I) dargestellt wird:

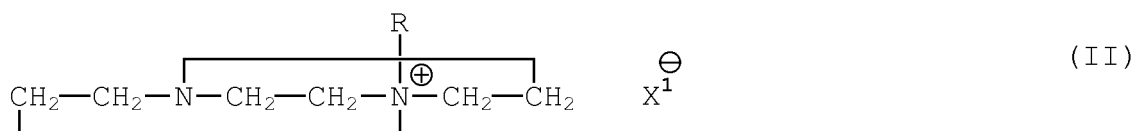


(I)

in der:

## EP 1 237 628 B1

- R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup>, die identisch oder unterschiedlich sind, jeweils eine Alkylgruppe mit C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub> oder eine Hydroxyalkylgruppe mit C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub> sind;  
- R<sup>4</sup> eine Benzylgruppe oder eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit C<sub>11</sub> bis C<sub>18</sub> ist; und  
- X ein Halogen- oder Hydroxylradikal ist,  
oder **durch** die Formel (II):



in der:

- R eine lineare Alkylgruppe mit C<sub>16</sub> ist; und  
- X<sup>1</sup> ein Halogen ist.

14. Zusammensetzung nach Anspruch 13,

**gekennzeichnet durch**

die Tatsache, daß die tensioaktive Substanz oder Substanzen ausgewählt sind unter:

- Cetyl-Trimethyl-Ammoniumbromid;  
- Cetyl-Trimethyl-Ammoniumchlorid;  
- Cetyl-Dimethyl-Hydroxy-2-Ethyl-Ammoniumbromid;  
- Cetyl-Methyl-Bis-(Hydroxy-2-Ethyl)-Ammoniumbromid;  
- Benzyl-Trimethyl-Ammoniumbromid; und  
- Cetyl-Diaza-1,4-Bicyclo-[2.2.2]-Octyl-Ammoniumbromid.

15. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 12 bis 14,

**gekennzeichnet durch**

die Tatsache, daß die tensioaktive Substanz oder Substanzen in einer Menge von 10<sup>-3</sup> bis 0,1 mol pro Liter der Zusammensetzung vorhanden sind.

16. Verfahren zur Dekontaminierung von Werkstoffen, die durch organophosphorhaltige Verbindungen und/oder organoschwefelhaltige Verbindungen verunreinigt sind,

**gekennzeichnet durch**

die Tatsache, daß es auf den verunreinigten Werkstoff die Zusammensetzung, so wie sie nach einem der Ansprüche 5 bis 15 definiert ist, **durch** Sprühen, als Pulver oder **durch** Waschen anwendet, oder daß der verunreinigte Werkstoff in einem Behälter durchtränkt wird, der die Zusammensetzung enthält, so wie sie in einem der Ansprüche 5 bis 15 definiert ist.

**RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION**

*Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.*

**Documents brevets cités dans la description**

- FR 2761080 A [0011]
- WO 9400548 A [0011]
- FR 2464947 [0015]
- FR 2519634 [0015]
- EP 954397 A [0015]
- FR 2519634 A [0034]

**Littérature non-brevet citée dans la description**

- **C.A. BUNTON et al.** *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, vol. 95, 2912 [0025]
- **L. HORNER et al.** *Phosphorus and Sulfur*, 1981, vol. 11, 339 [0025]