

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
29 septembre 2011 (29.09.2011)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2011/117536 A1

- (51) Classification internationale des brevets :
B01J 49/00 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2011/050613
- (22) Date de dépôt international :
23 mars 2011 (23.03.2011)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
1052087 23 mars 2010 (23.03.2010) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
**COMPAGNIE DES SALINS DU MIDI ET DES
SALINES DE L'EST** [FR/FR]; 137 Rue Victor Hugo,
F-92300 Levallois-Perret (FR).
- (72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
BROQUET, Laurent [FR/FR]; 75 Avenue du pont
Trinquat, F-34070 Montpellier (FR). **GUIZA, Khier** [FR/
FR]; 1 Rue des cottages, F-92150 Suresnes (FR).
- (74) Mandataire : **CABINET LHERMET LA BIGNE &
REMY**; Guillaume de LA BIGNE, 11 Boulevard de
Sébastopol, F-75001 Paris (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, 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))

(54) Title : COMPOSITION FOR REGENERATING RESINS

(54) Titre : COMPOSITION POUR LA REGENERATION DES RESINES

(57) Abstract : The present invention relates to a composition for regenerating resins, particularly cation exchange resins used in water softeners. The alkali metal chloride composition also comprises an alkylether carboxylic acid and an alkali metal citrate.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une composition pour la régénération des résines, en particulier des résines échangeuses de cations utilisées dans les adoucisseurs d'eau. La composition, à base de chlorure de métal alcalin comporte en outre un acide alkyléthercarboxylique et un citrate de métal alcalin.



WO 2011/117536 A1

Composition pour la régénération des résines

La présente invention concerne une composition pour la régénération des résines, en particulier des résines échangeuses de cations utilisées dans les adoucisseurs d'eau.

Les adoucisseurs d'eau sont des appareils permettant de réduire de
5 l'eau grâce à une résine échangeuse de cations, remplaçant les ions calcium et/ou magnésium présents dans l'eau par les ions alcalins tel que les ions sodium ou potassium, présents sur la résine.

Lorsque tous les ions alcalins sont consommés, il est nécessaire de régénérer la résine. Il s'agit d'éliminer tous les ions calcium, magnésium et tous autres
10 cations fixés sur la résine et de les remplacer par des ions alcalins. Cette étape est réalisée en faisant passer sur la résine une eau saturée en ions alcalins appelée saumure.

La régénération de la résine a cependant des limites dans la mesure où elle ne permet pas de retirer la totalité des ions calcium ainsi que certaines impuretés
15 présentes dans l'eau à traiter et en particulier certains ions tels que les ions fer, aluminium, plomb, cuivre ou zinc. Ces impuretés détériorent la résine au fur et à mesure de leur accumulation, provoquant une diminution de la capacité de la résine à adoucir l'eau.

Il existe sur le marché des compositions liquides ou solides, de régénération
20 pour résine d'adoucisseur d'eau comportant un chlorure de métal alcalin avec un agent séquestrant les ions fer, tel que l'acide citrique ou les citrates de métaux alcalins. Certaines de ces compositions comportent également des agents détergents visant à améliorer le nettoyage de la résine par la saumure de régénération.

Les inventeurs ont établi qu'une combinaison spécifique d'ingrédients permettait
25 d'obtenir une amélioration notable de la régénération des résines échangeuses de cations, en particulier des résines pour adoucisseurs d'eau.

La composition selon l'invention comporte :

- 0,003 à 0,02% en poids d'un acide alkyléthercarboxylique de formule (I) ou d'un
30 sel soluble dans l'eau dudit acide:



dans laquelle R est une chaîne alkyle de 3 à 9 atomes de carbone et n est un entier compris entre 1 et 9,

- 0,05 à 0,1% en poids de citrate de métal alcalin, et

35 - plus de 98% en poids d'un chlorure de métal alcalin,

les pourcentages en poids étant donnés par rapport au poids total de la

composition.

Avantageusement, R est une chaîne alkyle de 4 à 8 atomes de carbones, et plus particulièrement, de 4, 6 ou 8 atomes de carbone et n est un entier compris entre 1 et 8.

5 Le sel soluble de l'acide alkyléthercarboxylique de formule (I) est choisi parmi le sel de sodium ou de potassium.

Préférentiellement, l'acide alkyléthercarboxylique est présent dans la composition à une teneur de 0,004 à 0,015% en poids, plus préférentiellement de 0,005 à 0,01% en poids et est choisi parmi le groupe constitué par l'acide
10 carboxylique capryleth-9, l'acide carboxylique capryleth-6, l'acide carboxylique buteth-2, l'acide carboxylique hexeth-4 ou leurs mélanges.

Cette combinaison spécifique d'ingrédients permet d'obtenir une très bonne régénération de la résine concernant les ions calcium et magnésium, tout en améliorant notablement la décontamination de la résine en ce qui concerne
15 d'autres ions, en particulier les ions plomb, fer, aluminium, cuivre et zinc (voir les exemples 2 à 7). Une utilisation régulière de la composition selon l'invention permet de protéger la résine de sa détérioration, d'améliorer sa durée de vie et sa capacité d'adoucissement de l'eau.

De préférence, le chlorure de métal alcalin est présent à plus de 99% en poids
20 dans la composition, préférentiellement à plus de 99,5% en poids et est choisi parmi le chlorure de sodium et le chlorure de potassium.

Ce chlorure de métal alcalin présente en particulier les caractéristiques suivantes :

- teneur minimale en composés alcalino-terreux, par exemple la teneur en
25 magnésium peut être inférieure à 5 mg/kg, voire à 3 mg/kg et/ou la teneur en calcium peut être inférieure à 500 mg/kg, voire à 250 mg/kg,
- très faible teneur en matières insolubles dans l'eau, en particulier une teneur inférieure à 50 mg/kg, notamment inférieure à 30 mg/kg,
- très faible teneur en matières organiques oxydables,
- 30 - très faible teneur en fer et cuivre, en particulier pour prévenir les risques d'encrassement. Par exemple, la teneur en fer peut être inférieure à 3 mg/kg et la teneur en cuivre inférieure à 2 mg/kg.

Ces teneurs sont données en mg par kg de chlorure de métal alcalin.

On entend par « très faible teneur » au sens de la présente invention une teneur
35 inférieure ou égale à 200 mg/kg, notamment inférieure ou égale à 100 mg/kg.

Avantageusement, le citrate de métal alcalin est présent dans la composition à une teneur de 0,055 à 0,095% en poids, préférentiellement 0,06 à 0,09% en poids

et est choisi parmi le citrate de sodium (citrate monosodique, citrate disodique, citrate trisodique) et le citrate de potassium. De préférence, le citrate de métal alcalin est le citrate trisodique dihydraté.

La composition selon l'invention peut comporter en outre d'autres additifs tels que des agents assainissants ou biocides. Plus particulièrement, les inventeurs ont noté qu'un précurseur de peroxyde d'hydrogène sous forme solide, permettait d'obtenir une action assainissante complémentaire.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la composition se présente sous forme solide, en particulier sous forme de galets, comprimés, blocs, pilules, pastilles, compacts, agglomérés ou granulés. Ces formes solides peuvent être obtenues par compression du mélange.

La forme solide de la composition offre plusieurs avantages, parmi lesquels on peut citer :

- l'amélioration de la conservation de cette composition, en particulier par rapport à la forme liquide,
- une bonne homogénéité,
- une bonne sécurité, notamment vis-à-vis de l'ingestion accidentelle ou involontaire par des enfants,
- une incorporation aisée de composants même en très faible quantité, et
- un dosage facile pour l'utilisateur.

L'invention divulgue également un procédé de préparation de la composition selon l'invention par mélange de plus de 98% en poids d'un chlorure de métal alcalin avec :

- 0,003 à 0,02% en poids d'un acide alkyléthercarboxylique de formule (I) ou d'un sel soluble dans l'eau dudit acide:



dans laquelle R est une chaîne alkyle de 3 à 9 atomes de carbone et n est un entier compris entre 1 et 9, et

- 0,05 à 0,1% en poids de citrate de métal alcalin,
- les pourcentages en poids étant donnés par rapport au poids total de la composition.

Toutefois, l'introduction de faible quantité d'un ingrédient de texture visqueuse tel que l'acide d'alkyléthercarboxylique dans du chlorure de métal alcalin pulvérulent s'est avéré être une étape délicate. Les inventeurs ont donc proposé un procédé en deux étapes permettant d'obtenir un dosage adéquat et une bonne homogénéité de la composition finale. Ce procédé de préparation en deux étapes comporte une première étape de préparation d'un pré-mélange puis une seconde

étape d'incorporation dudit pré-mélange à un sel de métal alcalin.

Plus particulièrement, le procédé comporte les étapes suivantes :

- réalisation d'un pré-mélange comportant de l'acide alkyléthercarboxylique de formule (I) ou un sel soluble dans l'eau dudit acide, du citrate de métal alcalin, un éventuel additif et un chlorure de métal alcalin, et
- incorporation du pré-mélange à un chlorure de métal alcalin.

Ce procédé permet d'obtenir une très bonne homogénéité. Cette homogénéité est particulièrement importante lorsque l'on souhaite mettre la composition sous forme de pastille. L'absence d'homogénéité provoque en effet des difficultés lors du pastillage de la composition.

Avantageusement, le pré-mélange comporte :

- 0,25% à 0,5% en poids d'un l'acide alkyléthercarboxylique de formule (I) ou d'un sel soluble dans l'eau dudit acide:



dans laquelle R est une chaîne alkyle de 3 à 9 atomes de carbone et n est un entier compris entre 1 et 9,

- 2,5 à 5% en poids de citrate de métal alcalin, et
- de 90 à 97,25% en poids d'un chlorure de métal alcalin, les pourcentages en poids étant donnés par rapport au poids du pré-mélange.

Préférentiellement, le pré-mélange comporte :

- 0,275% à 0,475%, plus préférentiellement, 0,3% à 0,45% en poids de l'acide alkyléthercarboxylique de formule (I),
- 2,75% à 4,75%, plus préférentiellement, 3% à 4,5% en poids de citrate de métal alcalin, et
- de 92 à 97%, plus préférentiellement, 94% à 96% en poids d'un chlorure de métal alcalin.

Le pré-mélange tel que défini ci-avant entre également dans le champs de l'invention. L'invention vise également le procédé de préparation du pré-mélange par incorporation et mélange des différents ingrédients du pré-mélange tels que définis ci-dessus et l'utilisation de ce pré-mélange pour la préparation d'une composition destinée à la régénération des résines échangeuses de cations et en particulier des résines des adoucisseurs d'eau potable.

Avantageusement, lors de la seconde étape, le pré-mélange est incorporé à un pourcentage en poids de 1 à 10% préférentiellement de 1 à 8%, plus préférentiellement encore de 1 à 5%, au chlorure de métal alcalin, le pourcentage en poids étant donné par rapport au poids total de la composition finale ainsi obtenue. L'incorporation du pré-mélange au chlorure de métal alcalin s'effectue

préférentiellement au moyen d'un mélangeur, par exemple au moyen d'un mélangeur à vis.

Les formes préférées de l'acide alkyléthercarboxylique de formule (I), du sel soluble dudit acide, du citrate de métal alcalin et du chlorure de métal alcalin sont
5 tels que définis et choisis précédemment.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, l'incorporation du pré-mélange est suivi d'une étape de pastillage de la composition finale obtenue.

La composition selon l'invention est particulièrement appropriée pour entretenir des résines échangeuses de cations et en particulier pour les résines des
10 adoucisseurs d'eau potable.

L'invention couvre également un procédé de régénération des résines échangeuses de cations et en particulier des résines des adoucisseurs d'eau potable, par dissolution de la composition selon l'invention dans de l'eau jusqu'à saturation en NaCl et passage de cette eau sur la résine à traiter. Par « saturation
15 en NaCl », on vise le seuil de solubilité du NaCl dans l'eau, c'est-à-dire environ 350g de NaCl par litre d'eau.

- L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui va suivre, donnée uniquement à titre d'exemple.

20 **Exemple 1 : Fabrication d'une pastille selon l'invention**

1. Protocole :

Plusieurs pastilles additivées selon l'invention sont réalisées :

Les ingrédients sont : sel raffiné (97,5% en poids) et prémix (2,5% en poids). Le
25 prémix est constitué de sel raffiné, de 3,25% en poids de citrate de sodium et de 0,45% en poids d'Akypo® LF 2 (Kao Chemical), ce qui permet d'obtenir les teneurs finales suivantes dans les pastilles :

- 812,5 ppm en citrate de sodium,
- 112,5 ppm en Akypo® LF 2 (acide carboxylique polyoxyethylene(8) octyl
30 ether également désigné sous le nom « Capryleth-9 carboxylic acid », de formule $R(OC_2H_4)_8OCH_2COOH$ dans laquelle R est un alkyl en C8),
- qsp en NaCl.

Les pastilles fabriquées ont toutes un poids total de 20 g.

Dans le premier lot, avant pastillage, les 2,5% de prémix sont mélangés au sel
35 de façon homogène. Dans le deuxième lot, les 2 ingrédients sont apportés directement dans la pastilleuse et de façon successive : une couche de sel, 2,5 % de prémix (soit 500 mg) et une couche de sel.

Le pastillage se fait par une presse de laboratoire, réglée sur une pression de 1 t / cm².

A la sortie de la pastilleuse, la résistance des pastilles est évaluée par une tentative de casse manuelle par une même personne, quelques secondes après la
5 sortie de la presse.

2. Résultats :

Les pastilles fabriquées par couches d'ingrédients successives se cassent facilement selon une ligne qui correspond à l'apport du prémix entre les 2 couches
10 de sel.

Par contre, les pastilles qui présentent la même composition mais dont le mélange est homogène présentent une excellente résistance à la cassure.

Conclusion :

15 Ce test confirme que la bonne homogénéité de la composition à pastiller est impérative pour assurer la fabrication de pastilles solides, non seulement par la réalisation préalable d'un prémix mais également par l'incorporation homogène de ce prémix dans le sel à pastiller.

20 **Exemple 2 : Décrassage d'une résine chargée en ions calcium (Ca²⁺)**

1. Matériel et méthode :

Préparation de la résine (Purolite® C100E) : La résine neuve est trempée durant 48 h dans de la saumure saturée, ce qui permet d'éliminer les éléments
25 indésirables éventuellement présents. Ensuite, elle est rincée à l'eau osmosée pour éliminer le NaCl non fixé.

Contamination de la résine : La contamination se fait par trempage de la résine dans une solution dans laquelle le contaminant a été dissout. Le trempage dure 1 nuit. Pour la contamination en ions calcium, 4L de solution à 35g/L ont été
30 préparés.

Rinçage de la résine : Après l'étape de trempage, la résine contaminée est rincée à l'eau osmosée plusieurs fois jusqu'à ce que l'eau de rinçage ne contienne plus que des traces de contaminants.

Régénération de la résine : La régénération a été réalisée sur 1 litre de résine et
35 avec un demi-litre de saumure. En effet, les adoucisseurs utilisent généralement pour la régénération un volume de saumure qui est la moitié du volume de résine à régénérer. Les saumures ont été obtenues par dissolution de pastilles dans de

l'eau, de manière à obtenir des saumures saturées en sel, c'est-à-dire à 315g de sel (NaCl) par litre de saumure.

Les pastilles suivantes ont été testées :

- une pastille comportant uniquement du NaCl (« pastille NaCl »),
- 5 - une pastille System Saver II commercialisée sous la marque Morton® et portant le marquage U.S. Patent N° 6,331,261, comportant du NaCl avec un agent séquestrant et un agent détergent (« pastille additivée ») et,
- une pastille selon l'invention.

La régénération se fait par un passage ascendant de la saumure au travers de la résine (débit de 0,2 l / min). Après régénération, la saumure est récupérée par des prélèvements de 0,1L.

Analyses : Les prélèvements sont ensuite analysés pour connaître les concentrations en contaminants. Le dosage des ions calcium est réalisé par complexométrie (avec de l'EDTA).

15

2. Résultats :

Les résultats de l'encrassement de la résine après contamination et rinçage sont présentés dans le tableau 1 ci-dessous :

Tableau 1 :

	volume en ml	Ca en g/l	soit en poids g
Surnageant :	4400	7,23	31,81
Rincage 1	3720	1,37	5,10
Rincage 2	4030	0,175	0,71
Rincage 3	3900	0,018	0,07
Rincage 4	3900	0,003	0,01
TOTAL			37,70
Poids de Ca capté par toute la résine			102,30

20

Les résultats de la régénération sont indiqués dans le tableau 2 ci-dessous :

Tableau 2 :

N° Ech.	saumurage (l)	Cumul Volume	Pastille NaCl		Pastille additivée		Pastille invention	
			Ca en g/l	Masse de Ca en g	Ca en g/l	Masse de Ca en g	Ca en g/l	Masse de Ca en g
1	0,1	0,1	1,19	0,119	1,86	0,186	1,3	0,13
2	0,1	0,2	3,7	0,37	5,74	0,574	5,26	0,526
3	0,1	0,3	6,27	0,627	12,06	1,206	8,81	0,881
4	0,1	0,4	8,24	0,824	10,62	1,062	9,26	0,926
5	0,1	0,5	8,66	0,866	6,58	0,658	9,11	0,911
Somme				2,806		3,686		3,374

Conclusion :

Concernant le décrassage en ions calcium de la résine, l'efficacité de la pastille selon l'invention est nettement meilleure que celle de la pastille de NaCl pur (environ 20% d'efficacité en plus). Toutefois, son efficacité est légèrement inférieure à celle de la pastille additivée (environ 8,5% d'efficacité en moins).

5

Exemple 3 : Décrassage d'une résine chargée en ions aluminium (Al³⁺)

1. Matériel et méthode :

On procède comme à l'exemple 2.

10 Pour la contamination en ions aluminium, 3L de solution à 5g/L ont été préparés.

Le dosage des ions aluminium est réalisé par spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme.

15 2. Résultats :

Les résultats de l'encrassement de la résine après contamination et rinçage sont présentés dans le tableau 3 ci-dessous :

Tableau 3 :

	volume en ml	Al en mg/l	soit en poids mg
Surnageant :	2980	162,94	485,56
Rincage 1	2980	27,65	82,40
Rincage 2	3040	19,71	59,92
Rincage 3	3040	9,85	29,94
Rincage 4	3020	8,38	25,31
TOTAL			683,13
Poids de Al capté par toute la résine			14316,87

20 Les résultats de la régénération sont indiqués dans le tableau 4 ci-dessous :

Tableau 4 :

N° Ech.	saumurage (l)	Cumul Volume	Pastille NaCl		Pastille additivée		Pastille invention	
			Al en mg/l	Masse de Al en mg	Al en mg/l	Masse de Al en mg	Al en mg/l	Masse de Al en mg
1	0,1	0,1	98,7	9,87	55,7	5,57	8,74	0,874
2	0,1	0,2	196,3	19,63	146,1	14,61	125,4	12,54
3	0,1	0,3	819,7	81,97	730,4	73,04	2330,9	233,09
4	0,1	0,4	1623,5	162,35	1475,8	147,58	2600,8	260,08
5	0,1	0,5	2565,6	256,56	4024,8	402,48	2893,7	289,37
Somme				530,38		643,28		795,954

Conclusion :

Concernant le décrassage en ions aluminium de la résine, l'efficacité de la

pastille selon l'invention est nettement meilleure que celle de la pastille de NaCl pur (plus de 50% d'efficacité en plus) et à celle de la pastille additivée (plus de 20% d'efficacité en plus).

5 **Exemple 4 : Décrassage d'une résine chargée en ions plomb (Pb²⁺)**

1. Matériel et méthode :

On procède comme à l'exemple 2.

Pour la contamination en ions plomb, 3L de solution à 5g/L ont été préparés.

10 Le dosage des ions plomb est réalisé par spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme.

2. Résultats :

15 Les résultats de l'encrassement de la résine après contamination et rinçage sont présentés dans le tableau 5 ci-dessous :

Tableau 5 :

	volume en ml	Pb en mg/l	soit en poids mg
Surnageant :	2900	325,1	942,79
Rincage 1	2940	43,7	128,48
Rincage 2	2960	3,95	11,69
Rincage 3	3040	2,78	8,45
Rincage 4	3000	1,64	4,92
TOTAL			1096,33
Poids de Pb capté par toute la résine			13903,67

Les résultats de la régénération sont indiqués dans le tableau 6 ci-dessous :

Tableau 6 :

N° Ech.	saumurage (l)	Cumul Volume	Pastille NaCl		Pastille additivée		Pastille invention	
			Pb en mg/l	Masse de Pb en mg	Pb en mg/l	Masse de Pb en mg	Pb en mg/l	Masse de Pb en mg
1	0,1	0,1	85,2	8,52	193,8	19,38	361,7	36,17
2	0,1	0,2	124,1	12,41	439,5	43,95	498,1	49,81
3	0,1	0,3	185,7	18,57	2869,4	286,94	1982,7	198,27
4	0,1	0,4	2014,6	201,46	4536	453,6	5755,6	575,56
5	0,1	0,5	3182,4	318,24	3847,4	384,74	4549,6	454,96
Somme				559,2		1188,61		1314,77

20

Conclusion :

Concernant le décrassage en ions plomb de la résine, l'efficacité de la pastille selon l'invention est supérieure à celle de la pastille de NaCl pur (environ 135%

d'efficacité en plus) et à celle de la pastille additivée (environ 10% d'efficacité en plus).

Exemple 5 : Décrassage d'une résine chargée en ions fer (Fe²⁺)

5

1. Matériel et méthode :

On procède comme à l'exemple 2.

Pour la contamination en ions fer, 3L de solution à 5g/L ont été préparés.

Le dosage des ions fer est réalisé par spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme.

10

2. Résultats :

Les résultats de l'encrassement de la résine après contamination et rinçage sont présentés dans le tableau 7 ci-dessous :

15

Tableau 7 :

	volume en ml	Fe en mg/l	soit en poids en mg
Surnageant :	2780	327,4	910,17
Rincage 1	3000	43,6	130,80
Rincage 2	2960	8,41	24,89
Rincage 3	2980	1,77	5,27
Rincage 4	2960	0,124	0,37
TOTAL			1071,51
Poids de Fe capté par toute la résine			13928,50

Les résultats de la régénération sont indiqués dans le tableau 8 ci-dessous :

Tableau 8 :

N° Ech.	saumurage (l)	Cumul Volume	Pastille NaCl		Pastille additivée		Pastille invention	
			Fe en mg/l	Masse de Fe en mg	Fe en mg/l	Masse de Fe en mg	Fe en mg/l	Masse de Fe en mg
1	0,1	0,1	50,1	5,01	60	6	20,5	2,05
2	0,1	0,2	68,3	6,83	69,5	6,95	185	18,5
3	0,1	0,3	109,4	10,94	114,9	11,49	288	28,8
4	0,1	0,4	378,4	37,84	484,9	48,49	815,4	81,54
5	0,1	0,5	2233	223,3	2322	232,2	2535	253,5
Somme				283,92		305,13		384,39

20

Conclusion :

Concernant le décrassage en ions fer de la résine, l'efficacité de la pastille selon l'invention est supérieure à celle de la pastille de NaCl pur (environ 35% d'efficacité en plus) et à celle de la pastille additivée (plus de 25% d'efficacité en plus).

Exemple 6 : Décrassage d'une résine chargée en ions cuivre (Cu²⁺)

1. Matériel et méthode :
- 5 On procède comme à l'exemple 2.
Pour la contamination en ions cuivre, 4L de solution à 5g/L ont été préparés.
Le dosage des ions cuivre est réalisé par spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme.
- 10 2. Résultats :
Les résultats de l'encrassement de la résine après contamination et rinçage sont présentés dans le tableau 9 ci-dessous :

Tableau 9 :

	volume en ml	Cu en mg/l	soit en poids en mg
Surnageant :	4000	80	320,00
Rincage 1	2940	10,71	31,49
Rincage 2	3060	1,11	3,40
Rincage 3	3000	0,06	0,18
Rincage 4	3040	0	0,00
TOTAL			355,06
Poids de Cu capté par toute la résine			19644,94

- 15 Les résultats de la régénération sont indiqués dans le tableau 10 ci-dessous :

Tableau 10 :

N° Ech.	saumurage (l)	Cumul Volume	Pastille NaCl		Pastille additivée		Pastille invention	
			Cu en mg/l	Masse de Cu en mg	Cu en mg/l	Masse de Cu en mg	Cu en mg/l	Masse de Cu en mg
1	0,1	0,1	9,9	1,0	0,73	0,1	0,27	0,0
2	0,1	0,2	14,4	1,4	2,77	0,3	0,5	0,1
3	0,1	0,3	46,7	4,5	340,8	31,8	3,73	0,4
4	0,1	0,4	694,8	67,7	988,1	92,3	651,3	70,7
5	0,1	0,5	340,8	33,2	2071,5	193,4	2452,3	266,3
Somme				107,8		317,8		337,6

Conclusion :

- 20 Concernant le décrassage en ions cuivre de la résine, l'efficacité de la pastille selon l'invention est très supérieure à celle de la pastille de NaCl pur (plus de 210% d'efficacité en plus) et légèrement supérieure à celle de la pastille additivée (plus de 6% d'efficacité en plus).

Exemple 7 : Décrassage d'une résine chargée en ions zinc (Zn²⁺)1. Matériel et méthode :

On procède comme à l'exemple 2.

5 Pour la contamination en ions zinc, 4L de solution à 5g/L ont été préparés.

Le dosage des ions zinc est réalisé par spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme.

2. Résultats :

10 Les résultats de l'encrassement de la résine après contamination et rinçage sont présentés dans le tableau 11 ci-dessous :

Tableau 11 :

	volume en ml	Zn en mg/l	soit en poids en mg
Surnageant :	3920	174,5	684,04
Rincage 1	2920	20,8	60,74
Rincage 2	3000	2,87	8,61
Rincage 3	3140	0,38	1,19
Rincage 4	3000	0,21	0,63
TOTAL			755,21
Poids de Zn capté par toute la résine			19244,79

Les résultats de la régénération sont indiqués dans le tableau 12 ci-dessous :

15

Tableau 12 :

N° Ech.	saumurage (l)	Cumul Volume	Pastille NaCl		Pastille additivée		Pastille invention	
			Zn en mg/l	Masse de Zn en mg	Zn en mg/l	Masse de Zn en mg	Zn en mg/l	Masse de Zn en mg
1	0,1	0,1	10,4	1,1	16,4	1,5	1934	186,7
2	0,1	0,2	35,9	3,7	17,8	1,6	2018,6	194,8
3	0,1	0,3	377,7	38,9	26,3	2,4	1936,7	186,9
4	0,1	0,4	751,4	77,4	88,2	8,1	1867	180,2
5	0,1	0,5	1408,7	145,0	876,8	80,1	1832,8	176,9
Somme				266,0		93,7		925,4

Conclusion :

Concernant le décrassage en ions zinc de la résine, l'efficacité de la pastille selon l'invention est très supérieure à celle de la pastille de NaCl pur (plus de 20 245% d'efficacité en plus) et à celle de la pastille additivée (plus de 885% d'efficacité en plus).

REVENDEICATIONS

1. Composition comportant:
- 0,003 à 0,02% en poids d'un acide alkyléthercarboxylique de formule (I) ou d'un sel soluble dans l'eau dudit acide:
- 5
$$R-O(CH_2-CH_2O)_n-CH_2-COOH \quad \text{Formule (I)}$$
dans laquelle R est une chaîne alkyle de 3 à 9 atomes de carbone et n est un entier compris entre 1 et 9,
- 0,05 à 0,1% en poids de citrate de métal alcalin, et
 - plus de 98% en poids d'un chlorure de métal alcalin,
- 10 les pourcentages en poids étant donnés par rapport au poids de la composition.
2. Composition selon la revendication 1, dans laquelle l'acide alkyléthercarboxylique est choisi parmi le groupe constitué par l'acide carboxylique capryleth-9, l'acide carboxylique capryleth-6, l'acide carboxylique
- 15 buteth-2, l'acide carboxylique hexeth-4 ou leurs mélanges.
3. Composition selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle le chlorure de métal alcalin est du chlorure de sodium et le citrate de métal alcalin est le citrate de sodium.
4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, comportant en
- 20 outre un additif tel qu'un précurseur de peroxyde d'hydrogène sous forme solide.
5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, sous forme solide en particulier sous forme de pastilles, galets, comprimés ou blocs.
6. Pré-mélange comportant :
- 25 - 0,25% à 0,5% en poids d'un l'acide alkyléthercarboxylique de formule (I) ou d'un sel soluble dans l'eau dudit acide:
- $$R-O(CH_2-CH_2O)_n-CH_2-COOH \quad \text{Formule (I)}$$
dans laquelle R est une chaîne alkyle de 3 à 9 atomes de carbone et n est un entier compris entre 1 et 9,
- 30 - 2,5 à 5% en poids de citrate de métal alcalin, et
- de 90 à 97,25% en poids d'un chlorure de métal alcalin,
- les pourcentages en poids étant donnés par rapport au poids du pré-mélange.
7. Procédé de préparation de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, comportant les étapes:
- 35 - réalisation d'un pré-mélange comportant de l'acide alkyléthercarboxylique de formule (I) ou un sel soluble dans l'eau dudit acide, du citrate de métal

- alcalin, un éventuel additif et un chlorure de métal alcalin et
- incorporation du pré-mélange à un chlorure de métal alcalin.
8. Procédé selon la revendication 7, dans lequel un pré-mélange selon la revendication 6 est réalisé.
- 5 9. Procédé selon la revendication 7 ou 8, dans lequel le pré-mélange est incorporé à un pourcentage en poids de 1 à 10% au chlorure de métal alcalin, le pourcentage en poids étant donné par rapport au poids total de la composition.
- 10 10. Utilisation de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, pour l'entretien des résines échangeuses de cations, en particulier pour les résines des adoucisseurs d'eau potable.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2011/050613

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B01J49/00
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)
B01J C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 331 261 B1 (WAATTI KURT J [US] ET AL) 18 December 2001 (2001-12-18)	1-3,5-10
Y	column 1, line 4 - line 7 column 2, line 60 - line 65 page 3, line 37 page 2, line 42 column 2, line 37 - line 49; claim 1 column 3, line 28 - line 38	4
X	US 4 540 715 A (WAATTI KURT J [US] ET AL) 10 September 1985 (1985-09-10) column 5, line 19 - line 24 column 3, line 24 - line 25 column 4, line 28 - line 42 column 3, line 45 - line 46 column 4, line 24 - line 25	1-3,5-10
	----- -/--	

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 document but published on or after the international filing date

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 29 June 2011	Date of mailing of the international search report 06/07/2011
---	--

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 Hilgenga, Klaas
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2011/050613

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	FR 2 905 954 A1 (GERUSZ ROMAN [FR]) 21 March 2008 (2008-03-21) page 10, line 25 - line 26 page 6, line 15 - line 28 page 6, line 6 - line 9 page 16, line 31 - page 17, line 2 -----	4
A	US 5 474 704 A (ZAID NAJIB H [US]) 12 December 1995 (1995-12-12) column 3, line 4 - line 42; claim 15 -----	1,3,5,6, 10
A	US 4 839 086 A (ZAID NAJIB H [US]) 13 June 1989 (1989-06-13) column 2, line 24 - column 3, line 42 -----	1,3,5,6, 10
A	US 4 599 195 A (SCHAEFER DORIS [CH] ET AL) 8 July 1986 (1986-07-08) column 5, line 49 - line 63 column 3, line 8 - line 12 -----	1-3,6
A	EP 1 580 259 A1 (CLARIANT INT LTD [CH]) 28 September 2005 (2005-09-28) claims 1,4 -----	1-3,6
A	EP 0 268 873 A2 (BENCKISER GMBH JOH A [DE]) 1 June 1988 (1988-06-01) page 2, line 49 - line 52 -----	1,2,6
A	John Hibbs: "Anionic Surfactants" In: Richard J. Farn: "Chemistry and technology of Surfactants", 2006, Blackwell Publishing Ltd, XP002603508, ISBN: 9781405126960 pages 91-132, page 126 - page 127 -----	1,2,6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/FR2011/050613

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 6331261	B1	18-12-2001	CA 2320502 A1 MX PA00009532 A	01-04-2001 23-05-2002
US 4540715	A	10-09-1985	CA 1223438 A1	30-06-1987
FR 2905954	A1	21-03-2008	EP 2069066 A1 WO 2008034995 A1 US 2010048445 A1	17-06-2009 27-03-2008 25-02-2010
US 5474704	A	12-12-1995	NONE	
US 4839086	A	13-06-1989	NONE	
US 4599195	A	08-07-1986	AU 595498 B2 AU 5306186 A CA 1299051 C DE 3580273 D1 EP 0205590 A1 JP 5055046 B JP 62501652 T WO 8604084 A1	05-04-1990 29-07-1986 21-04-1992 29-11-1990 30-12-1986 16-08-1993 02-07-1987 17-07-1986
EP 1580259	A1	28-09-2005	JP 2005281310 A US 2005215443 A1	13-10-2005 29-09-2005
EP 0268873	A2	01-06-1988	DE 3639885 A1	01-06-1988

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2011/050613

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B01J49/00 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) B01J C11D				
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche				
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal				
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 6 331 261 B1 (WAATTI KURT J [US] ET AL) 18 décembre 2001 (2001-12-18)	1-3,5-10		
Y	colonne 1, ligne 4 - ligne 7 colonne 2, ligne 60 - ligne 65 page 3, ligne 37 page 2, ligne 42 colonne 2, ligne 37 - ligne 49; revendication 1 colonne 3, ligne 28 - ligne 38 -----	4		
X	US 4 540 715 A (WAATTI KURT J [US] ET AL) 10 septembre 1985 (1985-09-10) colonne 5, ligne 19 - ligne 24 colonne 3, ligne 24 - ligne 25 colonne 4, ligne 28 - ligne 42 colonne 3, ligne 45 - ligne 46 colonne 4, ligne 24 - ligne 25 ----- -/--	1-3,5-10		
<table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe </td> </tr> </table>			<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> 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 29 juin 2011		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 06/07/2011		
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 Hilgenga, Klaas		

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	FR 2 905 954 A1 (GERUSZ ROMAN [FR]) 21 mars 2008 (2008-03-21) page 10, ligne 25 - ligne 26 page 6, ligne 15 - ligne 28 page 6, ligne 6 - ligne 9 page 16, ligne 31 - page 17, ligne 2 -----	4
A	US 5 474 704 A (ZAID NAJIB H [US]) 12 décembre 1995 (1995-12-12) colonne 3, ligne 4 - ligne 42; revendication 15 -----	1,3,5,6, 10
A	US 4 839 086 A (ZAID NAJIB H [US]) 13 juin 1989 (1989-06-13) colonne 2, ligne 24 - colonne 3, ligne 42 -----	1,3,5,6, 10
A	US 4 599 195 A (SCHAEFER DORIS [CH] ET AL) 8 juillet 1986 (1986-07-08) colonne 5, ligne 49 - ligne 63 colonne 3, ligne 8 - ligne 12 -----	1-3,6
A	EP 1 580 259 A1 (CLARIANT INT LTD [CH]) 28 septembre 2005 (2005-09-28) revendications 1,4 -----	1-3,6
A	EP 0 268 873 A2 (BENCKISER GMBH JOH A [DE]) 1 juin 1988 (1988-06-01) page 2, ligne 49 - ligne 52 -----	1,2,6
A	John Hibbs: "Anionic Surfactants" In: Richard J. Farn: "Chemistry and technology of Surfactants", 2006, Blackwell Publishing Ltd, XP002603508, ISBN: 9781405126960 pages 91-132, page 126 - page 127 -----	1,2,6

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2011/050613

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 6331261	B1	18-12-2001	CA 2320502 A1 MX PA00009532 A	01-04-2001 23-05-2002
US 4540715	A	10-09-1985	CA 1223438 A1	30-06-1987
FR 2905954	A1	21-03-2008	EP 2069066 A1 WO 2008034995 A1 US 2010048445 A1	17-06-2009 27-03-2008 25-02-2010
US 5474704	A	12-12-1995	AUCUN	
US 4839086	A	13-06-1989	AUCUN	
US 4599195	A	08-07-1986	AU 595498 B2 AU 5306186 A CA 1299051 C DE 3580273 D1 EP 0205590 A1 JP 5055046 B JP 62501652 T WO 8604084 A1	05-04-1990 29-07-1986 21-04-1992 29-11-1990 30-12-1986 16-08-1993 02-07-1987 17-07-1986
EP 1580259	A1	28-09-2005	JP 2005281310 A US 2005215443 A1	13-10-2005 29-09-2005
EP 0268873	A2	01-06-1988	DE 3639885 A1	01-06-1988