



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<p>(51) Classification internationale des brevets ⁵ : A01N 37/16</p>	A1	<p>(11) Numéro de publication internationale: WO 94/24863 (43) Date de publication internationale: 10 novembre 1994 (10.11.94)</p>
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR94/00517 (22) Date de dépôt international: 4 mai 1994 (04.05.94) (30) Données relatives à la priorité: 93/05376 5 mai 1993 (05.05.93) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): CHEMOXAL S.A. [FR/FR]; 75, quai d'Orsay, F-75321 Paris Cédex 07 (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): NICOLLE, Rémy [FR/FR]; 4 bis, rue des Pierres, F-92190 Meudon (FR). LE ROUZIC, Daniel [FR/FR]; 23, avenue des Lilas, F-95120 Ermont (FR). CRISINEL, Pascal [FR/FR]; 8, rue des Petits-Bois, F-78000 Versailles (FR). DECLERCK, Gérard [FR/FR]; 2, place Charles-de-Gaulle, F-95210 Saint-Gratien (FR). LEDON, Henry [FR/FR]; 1 bis, rue de l'Assemblée-Nationale, F-78000 Versailles (FR). (74) Mandataire: L'AIR LIQUIDE, SOCIÉTÉ ANONYME POUR L'ÉTUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDES GEORGES CLAUDE; 75, quai d'Orsay, F-75321 Paris Cédex 07 (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: CA, JP, KR, NO, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p>
<p>(54) Title: AQUEOUS COMPOSITIONS COMPRISING AN ORGANIC PEROXIACID</p>		
<p>(54) Titre: COMPOSITIONS AQUEUSES COMPRENANT UN PEROXYACIDE ORGANIQUE</p>		
<p>(57) Abstract</p>		
<p>The invention relates to an aqueous composition which is time-stable and which comprises an organic peroxiacid and at least one thickening agent with a concentration such that the viscosity of the composition is higher than 100 mPa.s, as well the use of such composition, particularly as a disinfectant and/or cleaning agent.</p>		
<p>(57) Abrégé</p>		
<p>L'invention concerne une composition aqueuse stable dans le temps comprenant un peroxyacide organique et au moins un agent épaississant en une concentration telle que la viscosité de la composition est supérieure à 100 mPa.s, ainsi que l'utilisation de cette composition, notamment en tant qu'agent désinfectant et/ou nettoyant.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	GB	Royaume-Uni	MR	Mauritanie
AU	Australie	GE	Géorgie	MW	Malawi
BB	Barbade	GN	Guinée	NE	Niger
BE	Belgique	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	HU	Hongrie	NO	Norvège
BG	Bulgarie	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	IT	Italie	PL	Pologne
BR	Bésil	JP	Japon	PT	Portugal
BY	Bélarus	KE	Kenya	RO	Roumanie
CA	Canada	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CF	République centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KR	République de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
CN	Chine	LK	Sri Lanka	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LV	Lettonie	TG	Togo
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DE	Allemagne	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
DK	Danemark	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
FR	France			VN	Viet Nam
GA	Gabon				

Compositions aqueuses comprenant un peroxyacide organique

La présente invention concerne des compositions aqueuses désinfectantes, stables dans le temps, non irritantes et présentant un large spectre antimicrobien, ainsi que leurs utilisations, notamment en tant qu'agent d'hygiène.

De nombreuses compositions destinées à la désinfection de la peau ou des muqueuses ont déjà été commercialisées. De telles compositions peuvent se présenter sous forme liquide et comportent à titre d'agent désinfectant ou antiseptique, des composés ammonium quaternaire tels les dérivés du chlorhexidine comme le digluconate de chlorhexidine, ou des composés tels le parachlorométhacrésol ou le trichlorocarbanilide

Habituellement ces compositions comportent divers agents tensio-actifs en vue notamment de favoriser le nettoyage de la peau. Elles sont alors communément dénommées "savon liquide antiseptique". Ces compositions ont cependant pour principaux inconvénients, d'une part, de présenter un spectre antimicrobien limité à certaines populations microbiennes choisies généralement parmi des bactéries Gram+ ou Gram-, des micromycètes, tels des levures ou des moisissures, ou des virus, et, d'autre part, de ne permettre qu'une faible diminution en nombre d'une population microbienne donnée, c'est-à-dire de ne présenter qu'un pouvoir désinfectant ou antiseptique réduit. Pour pallier ce dernier inconvénient, il est habituellement recommandé de laisser la composition désinfectante en contact avec la peau ou la muqueuse à désinfecter pendant plusieurs minutes ; mais même ainsi, la diminution de la population microbienne reste souvent insuffisante. De plus, dans la pratique courante, il a pu être constaté qu'un utilisateur ne pratique que rarement un temps de contact supérieur à une minute, ce

temps de contact étant plus généralement de l'ordre de 30 secondes.

5 Un besoin s'est donc fait sentir pour des compositions désinfectantes présentant un large spectre antimicrobien, un fort pouvoir désinfectant se manifestant rapidement, en tout cas en moins de une minute et de préférence en moins de 30 secondes.

10 Par ailleurs, il est connu que les peroxyacides organiques présentent un pouvoir désinfectant ou antimicrobien. Les peroxydes organiques sont habituellement utilisés pour la désinfection des sols et autres surfaces. On les utilise également pour la désinfection d'articles destinés à entrer en contact avec un milieu biologique. Ainsi, des solutions aqueuses
15 de peroxyacides ont été décrites dans la demande de brevet EP-A-472.713 comme agent désinfectant de cuves de lait, dans la demande de brevet EP-A-370.850 comme agent désinfectant de dispositifs pour hémodialyse ou dans les demandes de brevet GB 2.255.507 et EP-A-421.974 comme
20 désinfectant des gros volumes difficilement immersibles et des surfaces non horizontales. En vue de la désinfection de tels articles, la concentration en peroxyacide de l'agent désinfectant est toujours supérieure à 0,1 % en poids, et plus généralement
25 supérieure à 1 % en poids. En raison notamment de leur caractère agressif et irritant, il convient d'éliminer soigneusement par lavage à l'eau toute trace de peroxyacides des articles désinfectés avant leur mise en contact avec un milieu biologique comme le lait ou le
30 sang. C'est aussi en raison de leur caractère agressif et irritant pour la peau et les muqueuses que, jusqu'à présent, à la connaissance de la demanderesse aucune composition désinfectante destinées notamment à l'hygiène corporelle de l'homme ou de l'animal n'a été
35 commercialisée.

Par ailleurs, la demanderesse a pu constater qu'en raison de leur fort pouvoir oxydant, les peroxyacides organiques peuvent dégrader d'autres additifs, tels des agents tensio-actifs, qu'il convient souvent d'incorporer dans une composition du type savon liquide antiseptique. A l'inverse, certains tensio-actifs peuvent parfois rapidement dégrader des peroxyacides organiques et leur faire perdre leurs propriétés désinfectantes.

La demanderesse a également pu constater que ces compositions comportant certains additifs tels des agents tensio-actifs et des peroxyacides organiques, si elles présentent un aspect homogène pendant une courte période, peuvent se dissocier en au moins deux phases, celà au bout de quelques mois, voire quelques semaines.

Or des compositions destinées à un usage humain ou animal, pouvant être amenées à être stockées pendant plusieurs mois, voire plus d'un an avant d'être utilisées, doivent conserver un aspect homogène pendant une telle période.

Un premier objet de l'invention consiste alors en des compositions désinfectantes présentant un large spectre antimicrobien ainsi qu'un fort pouvoir antimicrobien ; celui-ci pouvant se manifester après un temps de contact court. Les compositions de l'invention sont par ailleurs non agressives et non irritantes pour la peau et les muqueuses de l'homme et de l'animal, et stables dans le temps, c'est-à-dire qu'elles restent homogènes et peuvent conserver un pouvoir désinfectant même après un stockage prolongé, ceci en présence ou non d'additifs tels des tensio-actifs.

Par ailleurs, ces compositions présentent une viscosité telle qu'elles peuvent être utilisées comme savon liquide désinfectant ou antiseptique, ou comme agent d'hygiène des trayons.

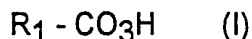
Un second objet de l'invention consiste en l'utilisation de ces compositions comme agent d'hygiène pour la désinfection de la peau ou des muqueuses de l'homme ou de l'animal.

5 La présente invention consiste en une composition aqueuse stable dans le temps, caractérisée en ce qu'elle comporte :

- un peroxyacide organique en une concentration inférieure à 0,09 % en poids ;
- 10 - et au moins un agent épaississant en une concentration telle que la viscosité de la composition est supérieure à 100 mPa.s (Brookfield LVT 2 à 20°C).

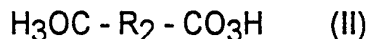
Les peroxyacides organiques peuvent être plus particulièrement choisis dans le groupe constitué par :

15 1) un monoperoxyacide de formule (I) :



dans laquelle R_1 représente un radical alkyle en C_1-C_{24} linéaire ou ramifié, un radical aryle ou un radical cycloalkyle en C_3-C_{10} , et

20 2) un diperoxyacide de formule (II) :



dans laquelle R_2 représente un radical alkylène en C_1-C_{24} linéaire ou ramifié, un radical arylène ou un radical cycloalkylène en C_3-C_{10} ,

25 chacun de R_1 ou de R_2 étant substitué ou non par un ou plusieurs groupes fonctionnels ou radicaux.

Les radicaux aryles et arylènes selon l'invention peuvent comporter de 1 à 5 noyaux benzéniques, de préférence un noyau benzénique, qui peuvent le cas 30 échéant être fusionnés à un ou plusieurs, généralement 1 ou 2 cycles comprenant 5 ou 7 atomes de carbone.

Une composition selon l'invention est considérée comme stable dans le temps quand sa concentration en peroxyacide varie de moins de 10 % (en poids) sur une 35 période de temps supérieure à 6 mois, de préférence

supérieure à 12 mois, à compter de la fin du temps de mûrissement de ladite composition. Ce temps de mûrissement est explicité ci-après.

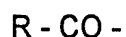
5 En vue de maintenir la stabilité d'une composition selon l'invention sur une telle période de temps, il peut être tout à fait souhaitable d'éviter la présence de monoalcools, tels que l'éthanol ou l'isopropanol. La demanderesse a en effet pu constater que la présence d'un monoalcool induisait une diminution notable de la
10 stabilité, et donc de la teneur en peroxyacide de la composition selon l'invention.

Dans le cadre de la présente invention et sauf indication contraire, lorsque des radicaux ou des restes sont substitués, les substituants sont de préférence
15 choisis dans le groupe constitué par les radicaux ou groupes fonctionnels suivants :

- un groupe carboxylique libre sous forme ester ou amide, ou salifié par un contre-ion alcalin, alcalino-
20 terreux, ammonium ou phosphonium,

- un radical alkyle en C₁-C₂₄, linéaire ou ramifié, substitué ou non par une ou plusieurs, généralement une à cinq fonctions carboxyliques et/ou amines,

- un radical acyle de formule



25 R représentant un radical alkyle en C₁ - C₂₄, linéaire ou ramifié,

- un radical alkoxy en C₁-C₂₄ substitué ou non par une ou plusieurs, généralement une à cinq, fonctions carboxylique et/ou amine,

30 - un radical aryle,

- une fonction amine, hydroxyle, nitrile, nitro, trifluorométhyle, sulfonyle,

- un atome d'halogène tel le fluor, le chlore ou le brome.

A titre de monoperoxyacides de formule (I) préférés, on peut citer ceux où R_1 représente un radical alkyle en C_1 - C_{12} . Parmi les peroxyacides organiques de formule (I) ou (II), on peut notamment citer les acides :

5

- peracétique,
- perpropionique,
- monoperoxyazélaïque,
- percaprylique,
- 10 - perundécylénique,
- perlaurique,
- monoperoxysuccinique,
- monoperoxyglutarique,
- diperoxysuccinique,
- 15 - diperoxyazélaïque,
- octyl-2-peroxybutanedioïque-1-4,
- décyl-2-peroxybutanedioïque-1,4,
- dodécyl-2-peroxybutanedioïque-1-4,
- diperoxy-dodécanedioïque-1,12 ;

20

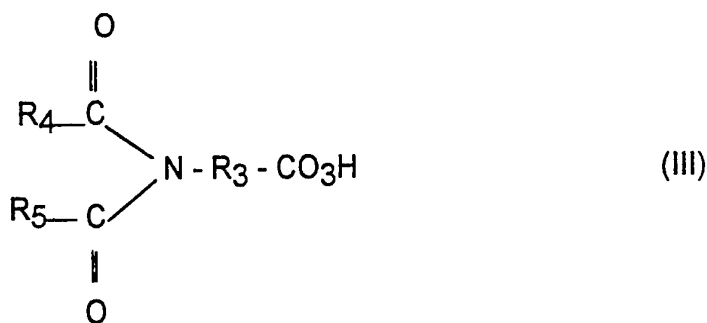
l'acide peracétique étant un peroxyde organique particulièrement préféré dans le cadre de la présente invention.

25

L'acide peroxybenzoïque et ses dérivés tels les acides métachloroperoxy-benzoïque, p-tertiobutylperoxybenzoïque, p-nitroperoxybenzoïque, monoperphtalique ou aminophtaloylperacétique, peuvent également être avantageusement utilisés.

A titre de monoperoxyacide de formule (I), on peut également citer les imidoperoxyacides de formule (III) :

5



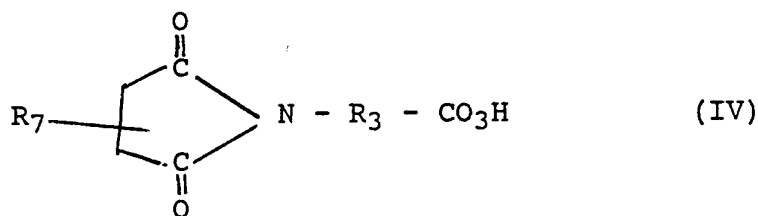
10

15

dans laquelle R_3 est un radical ayant l'une des significations de R_2 , R_3 étant substitué ou non par un ou plusieurs groupes fonctionnels ou radicaux et R_4 et R_5 sont identiques ou différents et représentent un radical alkyle en C_1 - C_8 linéaire ou ramifié, substitué ou non par un ou plusieurs groupements fonctionnels ou radicaux, ou R_4 et R_5 ensemble forment un reste aliphatique en C_2 - C_4 , linéaire, saturé ou mono-insaturé, substitué ou non par un radical alkyle en C_1 - C_{24} linéaire ou ramifié.

Parmi les composés de formule (III), on préfère ceux comportant un hétérocycle azoté, de formule (IV) :

20



25

30

dans laquelle R_3 est un reste tel qu'indiqué plus haut, et R_7 est un radical alkyle en C_1 - C_{24} , linéaire ou ramifié, substitué ou non par un ou plusieurs groupements fonctionnels ou radicaux, ou R_7 est un groupe aryle, fusionné avec l'hétérocycle azoté, substitué ou non par un ou plusieurs groupes fonctionnels ou radicaux.

Avantageusement, R_3 est un radical alkylène en C_1-C_{20} , de préférence en C_1-C_{14} ; et R_7 est un radical phénylène fusionné avec l'hétérocycle azoté.

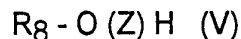
5 A titre d'exemple de tels composés peuvent être l'acide phtalimidoperacétique, l'acide phtalimidoperpropionique, l'acide phtalimidoperdodecanoïque ou l'acide phtalimidopercaproïque.

10 Les peroxyacides organiques pouvant être mis en oeuvre dans la composition selon l'invention peuvent être préparés de manière connue, par exemple selon les procédés décrits dans les demandes de brevet européen N° 24.219 et 441.235.

15 La concentration en peroxyacide organique dans la composition peut être comprise entre 0,001 % et 0,05 % en poids et de préférence entre 0,002 % et 0,025 % en poids.

20 Des agents viscosants préférés peuvent être choisis parmi les composés polyoxyéthylénés (POE), les composés polyoxypropylénés (POP) ou les composés polyoxyéthylénés et polyoxypropylés (POE - POP).

De tels composés peuvent être choisis parmi ceux répondant à la formule (V) :



25 dans laquelle R_8 est H, un radical aliphatique en C_1-C_{30} , de préférence en $C_{10}-C_{24}$, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ou un radical aryle, R_8 lorsqu'il est différent de H, pouvant être substitué ou non par un ou plusieurs groupes fonctionnels ou radicaux, et Z est le reste d'un polymère POE ou POP constitué, 30 respectivement, de motifs $(CH_2 - CH_2O)$ ou $(CH - CH_2O)$



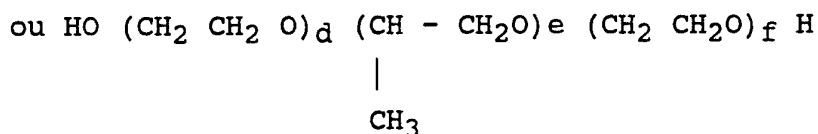
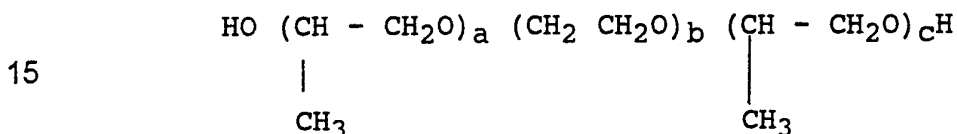
ou le reste d'un copolymère POE - POP constitué de motifs (CH₂ CH₂O) et (CH - CH₂O)



5 ces motifs étant répartis de manière séquencée ou aléatoire (statistique).

Le reste Z peut représenter le reste d'un copolymère comportant au moins un bloc polyoxyéthylène POE et au moins un bloc, de préférence deux blocs, polyoxypropylène POP. Par ailleurs, R₈ peut
10 avantageusement représenter l'hydrogène.

De tels composés peuvent, par exemple être ceux représentés par les formules :



où a, b, c, d, e et f représentent le nombre de motifs OE et OP des blocs POE et POP. Ces composés sont notamment commercialisés par BASF - Wyandette Corp. sous la marque Pluronic®.

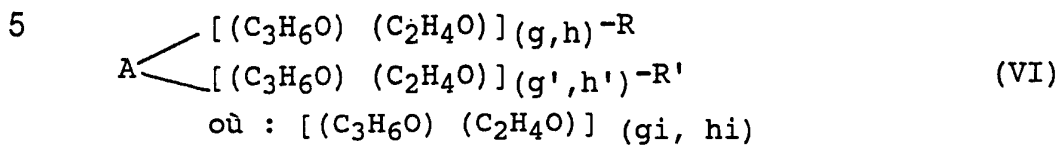
D'autres composés POE, POP ou POE - POP pouvant
25 être utilisés comme agent viscosant selon l'invention, sont décrits dans C.T.F.A. International Cosmetic Ingredients Dictionary, 4ème édition 1991, notamment pp. 376 - 428 et 474 - 505.

Toutefois, des agents viscosants préférés dans le
30 cadre de la présente invention sont les uréthannes-polyéthers.

Ces composés sont décrits dans la demande de brevet FR-A-2.687.069, au nom de L'OREAL, en particulier page 2, ligne 19 à page 3, ligne 25, ainsi que dans la

demande de brevet EP-A-260.430, au nom d'AKZO. Ces demandes de brevet sont intégrées ici pour référence.

Les uréthannes-polyéthers utilisables selon l'invention répondent à la formule (VI) suivante :



avec (g_i, h_i) désignant (g, h) ou (g', h') , signifie qu'il s'agit d'un polymère statistique d'oxyde de propylène et d'oxyde d'éthylène contenant h mole d'oxyde d'éthylène et g mole d'oxyde de propylène, réparties de manière aléatoire dans la chaîne polymérique ;

A désigne un reste de diisocyanate aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique, de préférence un reste polyméthylène diisocyanate, toluène diisocyanate ou méthanediphényl diisocyanate ;

R et R', identiques ou différents, désignent un radical alkyle ou alcényle en C_8-C_{30} , de préférence en $C_{10}-C_{20}$ et plus particulièrement en $C_{12}-C_{18}$; g_i et h_i , identiques ou différents, étant tels que la somme de g_i+h_i varie de 20 à 200 moles et de préférence de 60 à 120 moles ; le rapport molaire h_i/g_i est compris entre 30/90 et 90/10 et plus particulièrement entre 70/30 et 85/15.

Les composés de formule (VI) plus particulièrement préférés sont ceux où A désigne le reste hexaméthylène diisocyanate, R et R' désignent un radical lauryle ou un mélange de radicaux dérivés du suif.

Les radicaux $R_i-[(C_2H_4O) - (C_3H_6O)](g_i, h_i)$ ont de préférence un poids moléculaire de l'ordre de 4000, avec R_i désignant R ou R' et g_i et h_i désignent g ou h ou g' et h' , tels que définis ci-dessus.

Les composés de formule (VI) peuvent être obtenus par réaction d'un diisocyanate avec un ou deux alcools gras polyoxyéthylénés et polyoxypropylénés, de

formule $R_i[(OC_2H_4)-(OC_3H_6)]OH(g_i h_i)$, dans laquelle R_i , g_i , h_i ont les significations indiquées ci-dessus, utilisé(s) en excès par rapport au diisocyanate afin que ce dernier soit totalement consommé.

5 Des agents viscosants de formule (VI) tout particulièrement préférés sont ceux commercialisés par la société AKZO sous le nom DAPRAL, tel le DAPRAL T210, le DAPRAL T212 ou le DAPRAL GT282.

10 Le poids moléculaire moyen des composés de formule (V) et de formule (VI) peut être compris entre 1000 et 20000, de préférence entre 3000 et 10000.

15 Enfin, à titre d'autres agents viscosants utilisables, on peut citer les composés désignés dans C.T.F.A. International Cosmetic Ingredients Dictionary, sous le nom Ceteareth tel le Ceteareth-33 commercialisé par la Société Seppic sous le nom Cire de Lanol de CTO.

20 La concentration en agent viscosant dans la composition est de préférence telle que la viscosité de ladite composition est avantageusement comprise entre 100 et 700 mPa.s, plus préférentiellement comprise entre 150 et 700 mPa.s. Les valeurs de viscosité sont mesurées au moyen d'un Brookfield LVT2 à 20°C.

25 Les compositions selon l'invention peuvent en outre comporter un ou plusieurs tensio-actifs choisis parmi les tensio-actifs amphotères, cationiques, ou de préférence les tensio-actifs non-ioniques et anioniques.

30 Ces tensio-actifs peuvent conférer à la composition selon l'invention, un effet nettoyant moussant ou mouillant. Ils sont plus généralement utilisés dans des formulations du type savon liquide désinfectant ou dans des compositions destinées à l'hygiène des trayons.

De manière surprenante, la présence de ces tensio-actifs n'entraîne pas une diminution de la stabilité dans le temps de la composition selon l'invention.

Celle-ci reste donc active et présente un aspect homogène même lorsqu'elle est stockée plusieurs mois, voire plusieurs années.

5 A titre de tensio-actifs anioniques, on peut citer les alkyléthersulfates, les alkylbenzènesulfonates, les alkylsulfates, les oléfines sulfonates et les alkyl-
éthercarboxylates, salifiés par un ou plusieurs contre-ions, tels un ion d'un métal alcalin, comme le sodium, ou le potassium, ou d'un métal alcalino-terreux. Un
10 tensio-actif anionique préféré est le lauryléthersulfate de sodium.

A titre de tensio-actif non-ionique, on peut citer les esters d'acides gras de sorbitan, les esters d'acides gras de sorbitan polyoxyéthylé (POE) et/ou
15 polyoxypropylé (POP) et, de préférence, les alkylpolyglycosides de formule (VII)



où G est un reste d'un sucre réducteur contenant 5 ou 6 atomes de carbone, x est un nombre compris entre 1 et
20 10, R₉ est un radical aliphatique en C₆-C₂₄, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, R₁₀ est un groupe alkylène ayant de 2 à 4 atomes de carbone, et z est compris entre 0 et 20.

25 Plus particulièrement, G peut être un reste glucose alors que x est compris entre 1 et 5, R₉ est un radical alkyle comprenant de 8 à 18 atomes de carbone et z est égal à zéro.

30 La concentration en tensio-actifs dans la composition peut être comprise entre 0,1 et 15 % en poids, de préférence entre 1 et 7 % en poids.

Les compositions selon l'invention peuvent en outre comporter d'autres additifs, tels des émoullients, des colorants, des agents adoucissants et des agents séquestrants.

Par ailleurs, les peroxyacides organiques étant classiquement obtenus par réaction entre un acide organique et du peroxyde d'hydrogène, les compositions selon l'invention peuvent également comporter de tels composés. La concentration en peroxyde d'hydrogène dans la composition est habituellement inférieure à 8 % en poids, de préférence comprise entre 0,1 % et 3 %, en poids, la concentration en acide organique dans la composition est généralement inférieure à 1,5 % en poids, de préférence comprise entre 0,1 et 1 % en poids. Des agents stabilisants des peroxyacides organiques comme le pyrophosphate acide de sodium peuvent encore être contenus dans la composition.

Les compositions selon l'invention peuvent être préparées, par mélange, sous agitation, d'une solution aqueuse d'un peroxyacide organique prête à l'emploi avec l'agent épaississant et de l'eau, ainsi que le cas échéant, le ou les tensio-actifs et les autres additifs, mentionnés ci-dessus.

Alternativement, on peut préparer les compositions de l'invention en mélangeant sous agitation, du peroxyde d'hydrogène, un acide organique précurseur d'un peroxyacide organique choisi et les autres constituants de la composition.

Les teneurs en peroxyde d'hydrogène et en acide organique sont choisies de sorte qu'après un certain temps de mûrissement, on obtienne la concentration en peroxyacide organique désirée. Ce temps de mûrissement peut être compris entre 15 jours et six mois.

Ce temps de mûrissement peut être considérablement réduit lorsqu'on soumet les mélanges obtenus tel qu'indiqué ci-dessus, à une température comprise entre 30 et 45°C, de préférence entre 35 et 43°C. Ainsi le temps de mûrissement peut être inférieur à 3 jours.

Les compositions selon l'invention décrite ci-dessus peuvent être utilisées comme agent d'hygiène pour la désinfection de la peau ou des muqueuses de l'homme ou de l'animal.

5 Elles peuvent notamment être utilisées comme agent désinfectant et/ou nettoyant, notamment comme agent d'hygiène pour la désinfection des trayons. Pour cette utilisation, les compositions peuvent ne comporter que de faibles teneurs en peroxyacides, par exemple des
10 teneurs comprises entre 0,001 % et 0,005 % en poids.

Les compositions selon l'invention peuvent encore être utilisées comme savon nettoyant et antiseptique ou antimicrobien, notamment sous forme liquide. Dans cette utilisation, les compositions renferment le plus souvent
15 au moins un agent tensio-actif tel que défini plus haut.

Les compositions selon l'invention étant visqueuses présentent un grand intérêt dans ce type d'utilisation, dans la mesure où elles restent en contact intime avec la peau ou la muqueuse à désinfecter pendant le laps de
20 temps requis, après quoi elles peuvent être éliminées par simple lavage à l'eau.

Il est important de noter que la viscosité de ces compositions restent stables pendant plusieurs mois, voire plusieurs années.

25 Les exemples qui suivent ont pour but d'illustrer la présente invention.

Dans ces exemples, les pourcentages sont en poids et les viscosités sont mesurées au moyen d'un Brookfield LVT2 à 40 tours/minutes à 20°C.

30 Exemple 1 : Savon liquide désinfectant

Dans un réacteur de deux litres, agité mécaniquement, on introduit 500 g d'eau distillée puis :

- 0,2 g de pyrophosphate acide de sodium,
- 40 g de Dapral T 210 ¹
- 35 - 20 g de lauryléthersulfate de sodium

- 39 g de peroxyde d'hydrogène à 70 %
 - 4,2 g d'acide acétique,
 - 20 g de décylglucoside,
 - 3,2 g d'une solution à 10 % en poids d'acide peracétique,
- 5
- q s p 1000 g d'eau distillée.

(1) : agent viscosant commercialisé par la société Akzo.

Après un temps de mise à l'équilibre de 1 mois à température ambiante, la teneur en acide peracétique de la composition atteint 0,01 %, la teneur en peroxyde d'hydrogène est de 2,8 % et la viscosité de la solution est de 430 mPa.s.

10

Exemple 2 : Savon liquide désinfectant

Dans un réacteur de deux litres, agité mécaniquement, on introduit 500 g d'eau distillée, puis:

15

- 0,2 g de pyrophosphate acide de sodium,
 - 40 g de Dapral T 210 ¹,
 - 20 g de lauryléthersulfate de sodium,
 - 39 g de peroxyde d'hydrogène à 70 %,
 - 4,2 g d'acide acétique,
 - 10 g de capryl - caprylylglucoside
(rapport molaire capryle/caprylyle = 50/50)
 - 3,2 g d'une solution à 10 % d'acide péracétique,
 - q s p 1000 g d'eau distillée.
- 20
- 25

(1) : agent viscosant commercialisé par la Société Akzo.

Après un temps de mise à l'équilibre de 1 mois à température ambiante, la teneur en acide peracétique atteint 0,01%, la teneur en peroxyde d'hydrogène est de 2,8 % et la viscosité de la solution est de 280 mPa.s.

30

Les savons liquides désinfectants des exemples 1 et 2 ont été testés sur 3 lapins. Ils se sont avérés non irritants pour la peau et très faiblement irritants pour l'oeil.

35

L'appréciation de la tolérance oculaire a été effectuée selon la méthode officielle, définie par l'Arrêté du 3 Mai 1990, paru au Journal Officiel de la République Française du 14 Novembre 1990.

5 L'appréciation de la tolérance cutanée a été effectuée selon la méthode officielle, définie par l'arrêté du 1er Février 1982, paru au Journal Officiel de la République Française du 21 Février 1982.

Exemple 3 : Savon liquide désinfectant :

10 Dans un réacteur de deux litres, agité mécaniquement, on introduit tout d'abord, 500 g d'une solution comprenant :

- 0,04 % d'acide peracétique,
- 1 % d'acide acétique,
- 15 - 5,6 % de peroxyde d'hydrogène,
- 0,04 % de pyrophosphate de sodium,
- q s p 500 g d'eau distillée,

puis :

- 40 g de Dapral T 210 ¹
- 20 - 40 g de lauryléthersulfate de sodium,
- q s p 1000 g d'eau distillée

(1):agent viscosant commercialisé par la Société Akzo.

25 Après un temps de mise à l'équilibre de 5 mois à température ambiante, la teneur en acide peracétique atteint 0,01%, la teneur en peroxyde d'hydrogène est de 2,8 %. Cette composition est stable pendant plus de 18 mois.

Exemple 4 : Savon liquide désinfectant :

30 On procède comme dans l'exemple 3, mais en remplaçant les 40 g de lauryléthersulfate de sodium par 20 g de ce même tensio-actif et 10 g de capryl-caprylylglucoside (rapport molaire capryle/caprylyle = 50/50)

35

A l'équilibre, la teneur en acide peracétique est de 0,01% et celle en peroxyde d'hydrogène est de 2,8 %.

Cette composition est stable pendant plus de 18 mois.

5 Le pouvoir bactéricide des savons liquides des exemples 3 et 4 a été testé selon le protocole NFT 72-151 dans les conditions suivantes :

- température d'essais: 32 ° C
- bactéries testées :Staphylococcus aureus

10 CNCM 53514

- temps de contact :1 min.
- dilution :pur et dilué au 1/2
- méthode par filtration sur membrane 0,45 µm

15 Les deux savons liquides ont permis de diminuer par 10⁷ fois la population initiale de bactéries testées.

Exemple 5 : Composition désinfectante pour l'hygiène des trayons.

Dans un réacteur de 2 litres, agité mécaniquement 500 g environ d'eau distillée, puis :

- 20
- 0,2 g de pyrophosphate acide de sodium,
 - 0,5 g d'allantoïne,
 - 100 g de glycérol à 98 %
 - 35 g de Dapral T 210 ¹
 - 5,6 g de lauryléthersulfate de sodium,
 - 25 - 10 g de décylglucoside
 - 13,7 g de peroxyde d'hydrogène à 70 %,
 - 3,1 g d'acide acétique,
 - 2,7 g d'une solution à 10 % d'acide peracétique,
 - qsp 1000 g d'eau distillée.

30 (1): Agent viscosant commercialisé par la société Akzo.

A l'équilibre, la teneur en acide peracétique atteint 0,0030 % et la teneur en peroxyde d'hydrogène est de 1,0 %.

35 La viscosité de la solution est de 160 mPa.s.

Ces deux constituants sont stables dans cette formulation pendant plus d'un an.

Le pouvoir bactéricide de cette composition a été testé selon le protocole NFT 72-150 dans les conditions suivantes :

5

- température d'essai : ambiante
- bactéries testées :
 - 1) Staphylococcus aureus CNCM 53154, et
 - 2) Escherichia coli CNCM 54127

10

- temps de contact : 5 minutes
- dilution : 1/2 et 1/4
- diluant : eau dure
- méthode d'essai : dilution - neutralisation

15

Cette composition a permis de réduire d'au moins 10^5 fois la population initiale des bactéries testées aussi bien quand ces bactéries sont Staphylococcus aureus qu'Escherichia Coli.

Le pouvoir fongicide de cette composition a été testé dans les conditions suivantes :

20

- levure testée : Candida albicans CNCM 11.80
- température d'essai : ambiante
- temps de contact : 15 minutes
- diluant : eau dure
- dilution : pur et dilué au 1/2

25

- méthode : filtration sur membrane 0,45 μm

Cette composition a permis de réduire d'au moins 10^4 fois la population de levure testée.

REVENDICATIONS

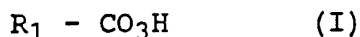
1. Composition aqueuse stable dans le temps caractérisée en ce qu'elle comprend :

5 - un peroxyacide organique en une concentration inférieure à 0,09 % en poids ;

- et au moins un agent épaississant en une concentration telle que la viscosité de la composition est supérieure à 100 mPa.s (Brookfield LVT 2 à 20°C)

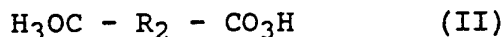
10 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le peroxyacide organique est choisi dans le groupe constitué par :

1) un monoperoxyacide de formule (I) :



15 dans laquelle R_1 représente un radical aliphatique en C_1-C_{24} , linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, un radical aryle ou un radical cycloalkyle en C_3-C_{10} ,

2) un diperoxyacide de formule (II) :

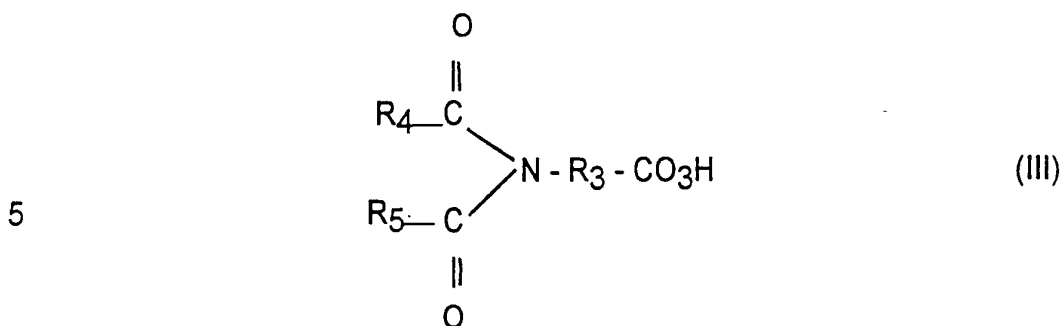


20 dans laquelle R_2 représente un reste aliphatique C_1-C_{24} , linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, un radical arylène ou un radical cycloalkylène en C_3-C_{10} , chacun de R_1 ou de R_2 étant substitué ou non par un ou plusieurs groupes fonctionnels ou radicaux.

25 3. Composition selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que le peroxyacide organique est un composé de formule (I) tel que représenté dans la revendication 2 où R_1 est un radical alkyle en C_1-C_{12} .

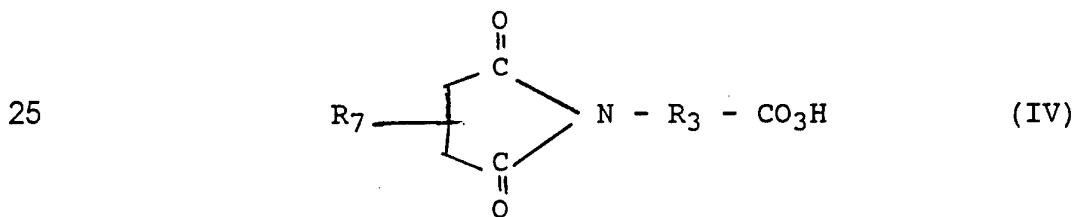
30 4. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que le peroxyacide organique est l'acide peracétique.

5. Composition selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que le peroxyacide organique est un imidoperoxyacide de formule (III) :



10 dans laquelle R_3 est un radical ayant l'une des significations de R_2 , R_3 étant substitué ou non par un ou plusieurs groupes fonctionnels ou radicaux et R_4 et R_5 sont identiques ou différents et représentent un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_8$, linéaire ou ramifié, substitué ou non par un ou plusieurs groupements fonctionnels ou radicaux, ou R_4 et R_5 ensemble forment un reste aliphatique en $\text{C}_2\text{-C}_4$, linéaire, saturé ou mono-insaturé, substitué ou non par un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ linéaire ou ramifié.

15 6. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que le peroxyacide organique est un imidoperoxyacide comportant un hétérocycle azoté, de formule (IV)



30 dans laquelle R_3 est un radical ayant l'une des significations indiquées dans la revendication 2, et R_7 est un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{24}$, linéaire ou ramifié, substitué ou non par un ou plusieurs groupements fonctionnels ou radicaux ou R_7 est un groupe aryle, fusionné avec l'hétérocycle azoté, substitué ou non par un ou plusieurs groupes fonctionnels ou radicaux.

35

7. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que dans la formule (IV), R₃ est un radical alkylène en C₁-C₂₀ et R₇ est un radical phénylène fusionné avec l'hétérocycle azoté.

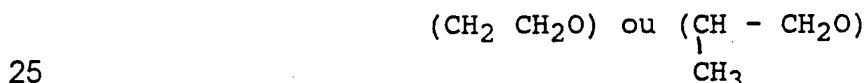
5 8. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la concentration en peroxyacide organique est comprise entre 0,001 % et 0,05 % en poids, et de préférence entre 0,002 % et 0,025% en poids.

10 9. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'agent épaississant est un composé polyoxyéthyléné ou polyoxypropylé ou un composé polyoxyéthylé et polyoxypropylé.

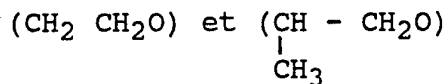
15 10. Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce que l'agent épaississant est un composé de formule (V) :



dans laquelle R₈ est H, un radical aliphatique en C₁-C₃₀, de préférence en C₁₀-C₂₄, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, un radical aryle, R₈ lorsqu'il est différent de H, pouvant être substitué ou non par un ou plusieurs groupes fonctionnels ou radicaux, et Z est le reste d'un polymère constitué de motifs

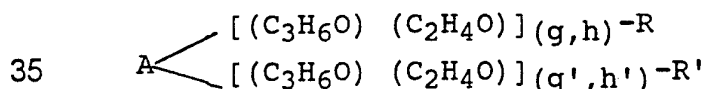


ou le reste d'un copolymère constitué de motifs



30 ces motifs étant répartis de manière séquencée ou aléatoire.

11. Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce que l'agent épaississant est un composé de formule (VI) :



dans laquelle : $[(C_3H_6O)(C_2H_4O)](g_i, h_i)$, avec (g_i, h_i) désignant (g, h) ou (g', h') , signifie qu'il s'agit d'un polymère statistique d'oxyde de propylène et d'oxyde d'éthylène contenant h mole d'oxyde d'éthylène et g mole d'oxyde de propylène, réparties de manière aléatoire dans la chaîne polymérique,

A désigne un reste de diisocyanate aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique,

R et R', identiques ou différents, désignent un radical alkyle ou alcényle en C_8-C_{30} , de préférence en $C_{10}-C_{20}$,

g_i et h_i , identiques ou différents, sont tels que g_i+h_i est un nombre compris entre 20 et 200, et de préférence entre 60 et 120 ;

le rapport molaire h_i/g_i est compris entre 30/70 et 90/10, de préférence entre 50/50 et 90/10.

12. Composition selon la revendication 11, caractérisée en ce que A désigne un reste polyméthylène diisocyanate, toluylène diisocyanate, méthanediphénylène diisocyanate.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 11 et 12, caractérisée en ce que A désigne le reste hexaméthylène diisocyanate et que R et R' désignent un radical lauryle ou un mélange de radicaux dérivés du suif.

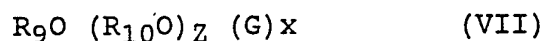
14. Composition selon l'une des revendications 10 à 13, caractérisée en ce que le poids moléculaire du composé de formule (V) ou du composé de formule (VI) est compris entre 1000 et 20000, de préférence entre 3000 et 10000.

15. Composition selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que la concentration en agent viscosant est telle que la viscosité de la composition est comprise entre 100 et 700 mPa.s (Brookfield LVT 2 à 20°C), de préférence entre 150 et 700 mPa.s.

16. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comporte en outre au moins un tensio-actif anionique, tels les alkyléthersulfates, les alkylbenzènesulfonates, les alkylsulfates, les oléfines sulfonates et les alkyléthercarboxylates, salifiés par un ou plusieurs cations.

17. Composition selon la revendication 16, caractérisée en ce que le tensio-actif anionique est le lauryléthersulfate de sodium.

18. Composition selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce qu'elle comporte en outre au moins un tensio-actif non-ionique, tels les esters d'acides gras de sorbitan, les esters d'acides gras de sorbitan polyoxyéthylé et/ou polyoxypropylé et les alkylpolyglycosides de formule (VII) :



où G est un reste d'un sucre réducteur contenant 5 ou 6 atomes de carbone, x est un un nombre compris entre 1 et 10, R₉ est un radical aliphatique, en C₆-C₂₄, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, R₁₀ est un groupe alkylène ayant de 2 à 4 atomes de carbone, et z est compris entre 0 et 20.

19. Composition selon la revendication 18, caractérisée en ce que dans la formule (VII) :
G est un reste de glucose ou de fructose,
x est compris entre 1 et 5,
R₉ est un radical alkyle comprenant de 8 à 18 atomes de carbone et z est égale à 0.

20. Utilisation d'une composition selon l'une des revendications 1 à 19 comme agent désinfectant et/ou nettoyant.

5 21. Utilisation d'une composition selon l'une des revendications 1 à 19, comme agent d'hygiène pour la désinfection de la peau ou des muqueuses de l'homme ou de l'animal.

10 22. Utilisation d'une composition selon l'une des revendications 1 à 19, comme agent d'hygiène pour la désinfection des trayons.

23. Utilisation d'une composition selon l'une des revendications 1 à 19, comme savon nettoyant et antiseptique.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 94/00517

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 5 A01N37/16</p>		
<p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
<p>B. FIELDS SEARCHED</p>		
<p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 5 A01N</p>		
<p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p>		
<p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)</p>		
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB,A,2 255 507 (INTEROX) 11 November 1992 cited in the application see claims 1-4,9,14 see page 4, line 26 - line 37 ---	1-10,15, 18-20,23
X	EP,A,0 421 974 (INTEROX) 10 April 1991 cited in the application see claims 1,9 ---	1-8,15, 20,23
X	EP,A,0 252 278 (HENKEL) 13 January 1988 see claims 1,10,31-34,38 see page 8, line 15 - line 20 ---	1-8,15, 18-23
	-/--	
<p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.</p>		
<p>* Special categories of cited documents :</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
<p>Date of the actual completion of the international search</p> <p style="text-align: center;">10 August 1994</p>		<p>Date of mailing of the international search report</p> <p style="text-align: center;">23.08.94</p>
<p>Name and mailing address of the ISA</p> <p>European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016</p>		<p>Authorized officer</p> <p style="text-align: center;">Decorte, D</p>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 94/00517

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PHARMAZIE, vol.31, 1976, BERLIN DD pages 117 - 120 H. KUHN ET AL. 'versuche zur antimikrobiellen behandlung von dermatologischen zubereitungen mittels peressigsäure' * page 117, colonne 1, alinéa 2, lignes 11-18 * see page 119, column 2, paragraph 1 ---	21
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 79, no. 25, 24 December 1973, Columbus, Ohio, US; abstract no. 143186g, H.P. WERNER ET AL 'destruction of spores in alcohol by peracetic acid' see abstract & ZENTRALBL. BAKTERIOL. PARASITENK., vol.157, no.4, 1973 page 387-91 ---	21
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 104, no. 1, 6 January 1986, Columbus, Ohio, US; abstract no. 2072q, E. FUSTES ET AL. 'teat profylactic disinfection against intramammary infections.' see abstract & REV. SALUD ANIM., vol.7, no.2, 1985 page 193-200 ---	22
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 104, no. 25, 23 June 1986, Columbus, Ohio, US; abstract no. 221896q, E. FUSTES ET AL. 'teat disinfection for the prevention of intramammary infections' see abstract & REV. SALUD ANIM., vol.7, no.3, 1985 pages 323 - 332 -----	22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/FR 94/00517

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB-A-2255507	11-11-92	NONE	
EP-A-0421974	10-04-91	BE-A- 1003515	14-04-92
		AU-B- 651562	28-07-94
		AU-A- 6378590	11-04-91
		CA-A- 2025241	06-04-91
		DE-D- 69005967	24-02-94
		DE-T- 69005967	19-05-94
		JP-A- 3127772	30-05-91
		US-A- 5296239	22-03-94
EP-A-0252278	13-01-88	DE-A- 3702983	10-12-87
		CA-A- 1277899	18-12-90
		JP-A- 62292709	19-12-87
		US-A- 4900721	13-02-90

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Derr Internationale No
PCT/FR 94/00517

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 5 A01N37/16

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)
CIB 5 A01N

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	GB,A,2 255 507 (INTEROX) 11 Novembre 1992 cité dans la demande voir revendications 1-4,9,14 voir page 4, ligne 26 - ligne 37 ---	1-10,15, 18-20,23
X	EP,A,0 421 974 (INTEROX) 10 Avril 1991 cité dans la demande voir revendications 1,9 ---	1-8,15, 20,23
X	EP,A,0 252 278 (HENKEL) 13 Janvier 1988 voir revendications 1,10,31-34,38 voir page 8, ligne 15 - ligne 20 ---	1-8,15, 18-23
	-/--	

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

10 Août 1994

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

23.08.94

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, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Decorte, D

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>PHARMAZIE, vol.31, 1976, BERLIN DD pages 117 - 120 H. KUHN ET AL. 'versuche zur antimikrobiellen behandlung von dermatologischen zubereitungen mittels peressigsäure' * page 117, colonne 1, alinéa 2, lignes 11-18 * voir page 119, colonne 2, alinéa 1 ---</p>	21
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 79, no. 25, 24 Décembre 1973, Columbus, Ohio, US; abstract no. 143186g, H.P. WERNER ET AL 'destruction of spores in alcohol by peracetic acid' voir abrégé & ZENTRALBL. BAKTERIOL. PARASITENK., vol.157, no.4, 1973 page 387-91 ---</p>	21
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 104, no. 1, 6 Janvier 1986, Columbus, Ohio, US; abstract no. 2072q, E. FUSTES ET AL. 'teat profylactic disinfection against intramammary infections.' voir abrégé & REV. SALUD ANIM., vol.7, no.2, 1985 page 193-200 ---</p>	22
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 104, no. 25, 23 Juin 1986, Columbus, Ohio, US; abstract no. 221896q, E. FUSTES ET AL. 'teat disinfection for the prevention of intramammary infections' voir abrégé & REV. SALUD ANIM., vol.7, no.3, 1985 pages 323 - 332 -----</p>	22

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Der : Internationale No

PCT/FR 94/00517

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB-A-2255507	11-11-92	AUCUN	
EP-A-0421974	10-04-91	BE-A- 1003515	14-04-92
		AU-B- 651562	28-07-94
		AU-A- 6378590	11-04-91
		CA-A- 2025241	06-04-91
		DE-D- 69005967	24-02-94
		DE-T- 69005967	19-05-94
		JP-A- 3127772	30-05-91
		US-A- 5296239	22-03-94
EP-A-0252278	13-01-88	DE-A- 3702983	10-12-87
		CA-A- 1277899	18-12-90
		JP-A- 62292709	19-12-87
		US-A- 4900721	13-02-90