

EXAMEN EUROPEEN DE QUALIFICATION 2006

EPREUVE A CHIMIE

Cette épreuve contient :

- | | | |
|---|---------------------|-------------------|
| * | Lettre du demandeur | 2006/A(Ch)/f/1-6 |
| * | Document 1 | 2006/A(Ch)/f/7 |
| * | Document 2 | 2006/A(Ch)/f/8-10 |

LETTRE DU DEMANDEUR

Lucius Limescale Ltd.

Londres

À

Pat & A. Gent

Madame,

Monsieur,

Ma société met au point des compositions destinées à éviter l'entartrage des appareils ménagers et industriels.

En annexe à la présente, vous trouverez une demande de brevet publiée récemment ainsi qu'un article qui remonte à plusieurs années. Je crains que ces documents ne couvrent les résultats de nos recherches. Nous vous demandons par conséquent de déposer, le plus rapidement possible, une demande de brevet européen en notre nom. D'une part, la demande doit couvrir nos résultats le plus complètement possible, et, d'autre part, elle doit satisfaire aux exigences en matière de nouveauté et d'activité inventive ainsi qu'autres exigences imposées par la convention sur les brevets européens, afin qu'un brevet puisse être délivré directement sans qu'une action supplémentaire de l'office ne soit nécessaire. Je vous signale que j'ai invité tout notre département de recherche à faire un tour sur mon yacht, le Lime Cloud II. Nous lèverons l'ancre demain et ne seront pas de retour avant Noël. Les téléphones ne sont pas admis à bord. Vous devrez donc vous baser uniquement sur les informations ci-dessous pour rédiger la demande de brevet. Tous les sels, acides, les indicateurs et autres composés chimiques ainsi que les appareils et équipements décrits ci-dessous sont connus et disponibles dans le commerce.

L'eau provoque des dépôts de tartre qui sont principalement constitués de carbonates de calcium et de magnésium ; ces dépôts ne sont pas seulement inesthétiques, mais ils peuvent aussi perturber le bon fonctionnement des appareils ménagers et sanitaires comme les bouilloires électriques et les pommeaux de douches.

Les compositions à base d'acides protoniques tels que les acides citrique, chlorhydrique ou sulfurique sont connus comme détartrants, à savoir comme agents servant à dissoudre et à éliminer les dépôts calcaires. Les acides forts, comme l'acide chlorhydrique ($pK_a = -7$) et l'acide sulfurique ($pK_a = -3$) ont le désavantage d'être très corrosifs. (Le pK_a indique la force de l'acide ; moins le pK_a est élevé, plus l'acide est fort. Comme d'usage, la valeur du pK_a des acides ayant plus d'un atome d'hydrogène acide correspond à l'enlèvement du premier proton ; ainsi, pour l'acide sulfurique (H_2SO_4), il s'agit de la réaction $H_2SO_4 \rightleftharpoons H^+ + HSO_4^-$).

En revanche, les acides relativement faibles comme l'acide citrique dissolvent le tartre ($CaCO_3 / MgCO_3$) d'une façon très lente et incomplète, accompagnée par la formation de solutions troubles et la précipitation secondaire de sels de calcium. En outre, une partie seulement de l'acidité des acides faibles est utilisée, d'où la nécessité d'avoir recours à des concentrations et des quantités plus élevées.

Le but de notre invention décrite ci-après, consiste à mettre à disposition une méthode pour dissoudre le tartre qui donne un taux élevé de dissolution des dépôts de tartre et une faible corrosion et qui forme des solutions claires sans précipitation secondaire, mettant en oeuvre une solution facile à manipuler et qui peut être utilisée sans risque.

Ce but est atteint par la mise en oeuvre des solutions aqueuses mentionnées ci-dessous.

Ces solutions renferment un acide protonique de force faible à moyenne, c'est-à-dire un acide protonique ayant un pK_a de 3 ou plus.

Les acides protoniques mis en oeuvre de préférence dans les présentes compositions sont préférentiellement des acides dicarboxyliques ou tricarboxyliques. Des exemples de tels acides sont des acides dicarboxyliques tels que l'acide tartrique et des acides tricarboxyliques tels que l'acide citrique, l'acide citrique étant particulièrement préféré.

Les acides citrique et tartrique sont cristallins et non toxiques. On les trouve dans certains fruits (acide citrique dans les agrumes tels que les citrons ; acide tartrique dans le raisin).

Les solutions selon notre invention contiennent aussi un sel hydrosoluble d'un cation métallique trivalent ou d'un cation divalent d'un métal de transition.

Ces sels sont généralement connus en tant que tels et ceux qui sont mentionnés ci-dessous sont disponibles dans le commerce. Les sels hydrosolubles préférés sont ceux des cations divalents des métaux de transition Cu^{2+} , Ni^{2+} et Zn^{2+} , et ceux des cations de métaux trivalents Fe^{3+} , Cr^{3+} and Al^{3+} . Les sels hydrosolubles de cations divalents de métaux autres que les métaux de transition, par exemple les cations de Ca^{2+} ou Mg^{2+} , n'ont aucun effet positif.

Les anions préférés de ces sels sont l'anion acétate, chlorure, et nitrate, le chlorure étant particulièrement préféré.

De tels sels sont par exemple le $CuCl_2$, le $ZnCl_2$, le $CrCl_3$, le $FeCl_3$ et l' $AlCl_3$.

Si les compositions selon la présente invention doivent être utilisées dans les applications domestiques, les sels hydrosolubles de Zn^{2+} et Fe^{3+} sont préférés. Ceux-ci ont l'avantage d'être moins toxiques.

Les sels de cuivre, de chrome et d'aluminium sont moins préférés. Les sels d'aluminium ont été associés à la maladie d'Alzheimer. Les sels de cuivre et de chrome sont toxiques.

Cependant, si la surface à détartrer est en aluminium, il est essentiel d'employer un sel d'aluminium en tant que sel hydrosoluble mentionné ci-dessus. Sinon une corrosion excessive de la surface d'aluminium aura lieu.

Le rapport molaire de l'acide protonique et des sels hydrosolubles mentionnés ci-dessus est préférablement de 8:1 à 1:1, plus préférablement de 4:1 à 2:1.

Les compositions selon la présente invention se présentent par commodité sous forme de mélanges secs ou de solutions concentrées. Les mélanges secs peuvent être sous forme de poudres, de granulés ou de comprimés.

Les compositions contiennent de préférence des indicateurs acide-base. Les indicateurs acide-base préférés sont le méthylorange et le rouge de méthyle car ils sont stables, même à températures élevées. Le méthylorange et le rouge de méthyle ne tachent pas les parties en plastique (comme celles présentes dans de nombreux types de cafetières). Ces indicateurs sont rouges en solution acide et jaunes en solution basique ou neutre. Lorsqu'une composition selon notre invention contenant du rouge de méthyle ou du méthylorange vire au jaune, cela est une indication qu'elle n'est plus effective.

La quantité d'indicateur acide-base n'est pas cruciale aussi longtemps que sa couleur est nettement visible. Des quantités de 1 à 100 mg/l par rapport à la solution aqueuse sont généralement suffisantes.

Selon la présente invention, les dépôts de tartre peuvent être dissous en mettant en contact le dépôt avec une composition telle que décrite ci-dessus. Si la présente composition est sous forme d'un mélange sec, on la dissoud de préférence dans de l'eau avant de l'appliquer sur le dépôt de tartre.

Le temps nécessaire pour éliminer ou dissoudre du tartre peut être raccourci considérablement si la solution est traitée aux ultrasons pendant qu'elle est en contact avec le dépôt de tartre. Ceci peut être obtenu par exemple en mettant la solution dans l'appareil ou l'ustensile à détartrer en communication avec un générateur d'ultrasons.

La solution aqueuse mise en oeuvre contiendra de préférence de 0,075 à 0,5 moles/litre de l'acide et de 0,03 à 0,3 moles/litre du sel hydrosoluble.

Cela correspond à de 14 à 96 g/litre d'acide citrique et à de 4 à 41 g/litre de $ZnCl_2$ ou de 5 à 49 g/litre de $FeCl_3$.

La méthode selon la présente invention convient particulièrement à la dissolution des dépôts de tartre sur des appareils et ustensiles ménagers et sanitaires comme les bouilloires électriques, les pommeaux de douches ou les robinets.

Exemple 1

Détartrage

On dissout 40 g d'acide citrique et 10 g de chlorure de zinc ($ZnCl_2$) dans de l'eau pour obtenir une solution ayant un poids final de 1 kg.

On broie du tartre extrait d'un chauffe-eau en morceaux mesurant approximativement 3x3x2 mm et les particules plus fines sont éliminées par tamisage.

Un échantillon (250 ml) de la solution décrite ci-dessus est chauffé à 95°C et 15 g des morceaux de tartre du chauffe-eau préparés sont ajoutés. L'échantillon est refroidi et le détartrage est déterminé après 5 min. Le tartre résiduel est éliminé par filtrage à travers un fin tamis métallique. Le résidu est séché à 105°C pendant 1 heure. Le résidu séché est pesé. Le pourcentage de détartrage est alors calculé d'après la différence entre le poids initial et le poids résiduel du tartre. Le pourcentage de tartre est déterminé de façon analogue en utilisant des durées de 15 et 30 min, respectivement.

Les résultats obtenus sont les suivants:

Temps (en minutes)	Taux de détartrage (en %)
5	44
15	55
30	66

Exemple 2

Tests de corrosion

1 kg de solution d'acide citrique et de chlorure de zinc est préparé selon l'exemple 1, versée dans une bouilloire électrique (New Haden Autojug Model AJ2) et laissée pendant 25 jours. La solution est retirée. Une inspection n'a relevé aucune corrosion.

DOCUMENT 1

Household & Personal Products, Janvier 1984

- 5 Les dépôts de tartre peuvent entraver le bon fonctionnement des appareils et équipements domestiques tels que les bouilloires électriques, les cafetières, les robinets, les chauffe-eau et les pommeaux de douche.

10 Plusieurs types d'agents de détartrage à usage domestique sont disponibles dans le commerce. Ceux-ci sont cependant assez chers.

Il n'est pas recommandé d'utiliser l'acide acétique pour éliminer le tartre. L'acide acétique n'est pas très efficace à température ambiante. Si on le chauffe, l'acide acétique s'évapore formant des vapeurs irritantes et malodorantes.

15 L'acide citrique n'a pas ces désavantages. Des solutions aqueuses d'acide citrique sont des agents détartrants aussi efficaces que l'acide acétique. L'acide citrique pur est un solide. Il est vendu sous forme de poudre, de granules, de comprimés ou de solutions concentrées. Un paquet de 375 g d'acide citrique pur est vendu à environ 2,50 US \$.

20 On prépare l'agent détartrant normalement en dissolvant de l'acide citrique dans de l'eau. Des concentrations d'acide citrique de 14 à 96 g/litre sont généralement utilisées. C'est à ces concentrations que l'acide citrique est normalement utilisé comme agent détartrant pour les appareils et les équipements industriels.

25 On peut, si on le souhaite, remplacer l'acide citrique par la quantité équivalente d'acide tartrique.

DOCUMENT 2

(publié le 24 septembre 1974)

Cuir

5

La présente invention concerne un cuir tanné au fer amélioré. Ce cuir est tanné au moyen d'une nouvelle composition acide contenant un sel hydrosoluble de Fe^{3+} (c'est-à-dire de fer trivalent) et un acide protonique ayant un pK_a de 3 ou plus comme composants essentiels. Les acides protoniques sont choisis de préférence parmi les
10 acides dicarboxyliques ou tricarboxyliques, notamment parmi l'acide citrique et l'acide tartrique, l'acide citrique étant particulièrement préférés.

Éventuellement de la glycérine peut être ajoutée. La solution est mise en oeuvre conformément aux méthodes de tannage connues. Le nouveau cuir obtenu est
15 caractérisé par une agréable couleur brun clair résistante à la lumière et une excellente température de rétrécissement.

Les solutions

20 Les solutions de tannage selon l'invention contiennent préférentiellement de l'eau, du fer trivalent sous forme de chlorure ferrique (FeCl_3) et d'acide citrique comme composants essentiels.

Le rapport molaire de l'acide citrique et du FeCl_3 est de préférence de 8:1 à 1:1, plus
25 préférentiellement de 4:1 à 2:1.

Le chlorure ferrique (FeCl_3) est facilement soluble dans l'eau.

La solution aqueuse utilisée contient de préférence de 0,075 à 0,5 moles/litre d'acide citrique et de 0,03 à 0,3 moles/litre de FeCl_3 , ce qui correspond à 14 à 96 g/litre d'acide
5 citrique et à 4,9 à 49 g/litre de chlorure ferrique (FeCl_3). Jusqu'à 30 g/litre de glycérine peuvent être ajoutés pour obtenir des améliorations supplémentaires.

Les solutions de tannage peuvent être préparées à partir de mélanges secs ou de solutions concentrées de chlorure ferrique (FeCl_3) et d'acide citrique. Les mélanges secs
10 peuvent être sous forme de poudres, de granulés ou de comprimés.

Exemples

On met quinze grammes de peau de mouton confitée et picklée dans deux récipients de
15 400 ml (échantillons A et B) que l'on couvre d'une des solutions ci-dessous. On remue les peaux dans la solution et on laisse reposer le tout jusqu'au lendemain à température ambiante. On ajoute ensuite lentement une solution de carbonate de sodium jusqu'à obtenir un pH d'environ 4,5, que l'on maintient pendant dix minutes. La peau est ensuite enlevée, lavée à la main et essorée, traitée à la glycérine, puis à l'huile minérale, et
20 accrochée à une planche de séchage. Après séchage, les échantillons A et B se révèlent être souples et d'un brun mi-clair. Les résultats des tests de rétrécissement effectués, figurent ci-dessous.

Traitement de l'échantillon A

5	Solution:	FeCl ₃	10,5 g/litre
		Acide citrique	26,3 g/litre
		Glycérine	21,0 g/litre

Température de rétrécissement : 200°F

10 Traitement de l'échantillon B

15	Solution:	FeCl ₃	10,0 g/litre
		Acide citrique	25,0 g/litre
		Glycérine	0 g/litre

Température de rétrécissement : 170 °F

Revendications :

20

1. Solution de tannage acide contenant de l'eau, du chlorure ferrique (FeCl₃) et un acide protonique ayant un pK_a de 3 ou plus.

25

2. Solution de tannage selon la revendication 1 dans laquelle l'acide est l'acide citrique ou l'acide tartrique.

3. Solution de tannage selon la revendication 2 dans laquelle l'acide est l'acide citrique.

30

4. Solution de tannage selon la revendication 1 contenant, en plus, de la glycérine.

5. Cuir tanné avec la solution de tannage selon la revendication 1.