

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: **85402345.4**

(51) Int. Cl.⁴: **C 11 D 9/42**

(22) Date de dépôt: **29.11.85**

(30) Priorité: **21.01.85 FR 8500802**

(43) Date de publication de la demande:
06.08.86 Bulletin 86/32

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

(71) Demandeur: **UNION GENERALE DE SAVONNERIE**
Société Anonyme:
343 Bd Romain Rolland
F-13 273 Marseille Cedex 9(FR)

(72) Inventeur: **Goffinet, Pierre**
6, résidence Flotte Avenue Ferdinand Flotte
F-13008 - Marseille(FR)

(72) Inventeur: **Canagulier, Renaud**
21, Boulevard Madeleine Rémusat
F-13013 - Marseille(FR)

(74) Mandataire: **Gillard, Marie-Louise et al,**
Cabinet Beau de Loménie 55, Rue d'Amsterdam
F-75008 Paris(FR)

(54) **Composition détergente à base de savon et comprenant un agent de blanchiment.**

(57) L'invention concerne une composition détergente à base de savon et contenant un agent de blanchiment.

Cette composition comprend en poids:

1) de 0,5 à 20% environ d'un peroxyacide et/ou un de ses sels solubles dans l'eau;

2) de 5 à 80% environ d'un savon;

3) de 0,5 à 80 % d'un agent dispersant des savons calcaires, dont le pouvoir dispersant mesuré par la méthode Borthetti-Bergmann donne un indice LSDR inférieur ou égal à 12, le rapport pondéral de l'agent dispersant des savons calcaires au savon étant au moins égal à 1 : 20.

Application : blanchissage notamment en machine à laver.

EP 0 189 687 A1

Composition détergente à base de savon et comprenant un agent de blanchiment.

La présente invention concerne le domaine de la déter-
gence et plus particulièrement une composition détergente à base de
5 savon et comprenant un agent de blanchiment.

Dans les opérations de lavage du linge, on utilise couram-
ment des agents de blanchiment qui libèrent de l'oxygène actif. Ces
agents de blanchiment sont notamment des composés peroxygénés, tels
que les perborates, les percarbonates, les persulfates, les perphos-
10 phates et composés similaires, les perborates étant les agents de
blanchiment les plus utilisés.

On a également proposé d'utiliser, comme agents de blan-
chiment, des peroxyacides organiques. Cependant, la mise en oeuvre
de tels composés organiques nécessite des précautions, étant donné
15 leur faible stabilité à l'état solide et cristallisé. Ainsi, dans
le brevet GB 1 181 892, on décrit des agents d'oxydation stabilisés
à base de percomposés organiques constitués d'un mélange d'acides
percarboxyliques organiques et de sels minéraux susceptibles de
lier l'eau de cristallisation.

20 Dans les brevets français 1 549 764, 1 604 139 et
74 00 283 (publié sous le n° 2 229 768), sont décrites des composi-
tions d'acides perphtaliques enrobés à l'aide d'un sel minéral
hydraté soluble dans l'eau ou des compositions à base de peracides
organiques sous la forme d'une matière encapsulée.

25 Pour stabiliser les peroxyacides organiques et améliorer
leurs performances de blanchiment, on a également proposé de les
utiliser en combinaison avec des agents séquestrants ou des agents
chélatants. A cet effet, on peut citer notamment les brevets
GB 1 355 855 et 2 110 259, ainsi que le brevet EP 37 146 et la
30 demande française 83 03600 (publiée sous le n° 2 522 675).

Les propriétés de blanchiment des peracides organiques
peuvent également être renforcées par l'addition d'ions bromure ou
d'activateurs de blanchiment. Ainsi, la demande de brevet EP 24367
décrit un système de blanchiment basse température qui comprend un
35 peracide et des ions bromure.

Dans la demande de brevet français 84 00749 (publiée sous le n° 2 539 756), il est indiqué que les propriétés de blanchiment de l'acide monoperoxyphthalique peuvent être améliorées en l'utilisant en combinaison avec un bromure inorganique et un sulfo-
5 namide aromatique.

La demande de brevet EP 106 584 concerne des compositions de blanchiment comprenant l'acide monoperoxyphthalique et un activateur de blanchiment.

Pour pallier les inconvénients dus au manque de stabilité
10 de l'acide monoperoxyphthalique, qui est le peroxyacide organique le plus couramment utilisé comme agent de blanchiment, on a récemment proposé de l'utiliser sous la forme de son sel de magnésium à l'état solide. La préparation de ce sel est décrite en détail dans la demande de brevet EP 27693.

15 L'état de la technique ci-dessus montre que les peroxy-acides organiques, et en particulier l'acide monoperoxyphthalique, sont des agents de blanchiment efficaces, mais que leur mise en oeuvre requiert des conditions particulières étant donné leur manque de stabilité.

20 D'autre part, depuis quelques années, on essaye d'utiliser de plus en plus le savon comme élément de base dans les compositions détergentes en poudre pour machines à laver. Cependant, l'utilisation du savon dans de telles compositions présente certains inconvénients, tels que la formation de tartre sur les éléments chauffants des
25 machines à laver.

A titre d'exemples de compositions détergentes en poudre à base de savon, on peut citer notamment celles décrites dans le brevet FR 81 01396 (publié sous le n° 2 498 624) et dans la demande de brevet EP 90605.

30 On a maintenant trouvé une nouvelle composition détergente pulvérulente à base de savon et contenant un peroxyacide organique comme agent de blanchiment.

La composition détergente selon l'invention comprend essentiellement un savon, un agent dispersant des savons calcaires
35 et un peroxyacide organique.

Contrairement à l'art antérieur, l'utilisation d'un peroxyacide organique dans une telle composition ne nécessite pas la mise en oeuvre de celui-ci dans les conditions particulières préconisées dans l'art antérieur (enrobage, encapsulation, utilisation
5 d'un agent chélatant).

La composition selon l'invention, qui contient une quantité notable de savon, possède une excellente performance de détergence et évite la formation de tartre sur les éléments chauffants des machines à laver.

10 Sous son aspect général, la composition selon l'invention comprend en poids :

1) de 0,5 à 20% environ d'un peroxyacide et/ou un de ses sels solubles dans l'eau;

2) de 5 à 80% environ d'un savon;

15 3) de 0,5 à 80% d'un agent dispersant des savons calcaires, dont le pouvoir dispersant mesuré par la méthode Borghetti-Bergmann donne un indice LSDR inférieur ou égal à 12, le rapport pondéral de l'agent dispersant des savons calcaires au savon étant au moins égal à 1:20.

20 Dans la présente description, on désigne par "savon" les sels d'acides gras saturés ou insaturés ayant essentiellement de 8 à 22 atomes de carbone. Ces savons peuvent être obtenus à partir de sources naturelles comme, par exemple, des esters végétaux ou animaux (par exemple l'huile de noix de coco, l'huile de palme,
25 l'huile de palmiste, l'huile de tall-oil, l'huile de ricin, le suif, les huiles de poisson, les graisses et leurs mélanges), ou ils peuvent être préparés par synthèse, par oxydation de dérivés pétroliers ou par hydrogénation du monoxyde de carbone (procédé Fischer-Tropsch).

30 A titre d'exemples d'acides gras saturés, on peut citer les acides caprique, laurique, myristique, palmitique, stéarique, arachidique et béhénique.

Les acides gras insaturés préférés sont les acides palmitoléique, oléique, linoléique, ricinoléique, linolénique et
35 composés similaires.

On préfère tout particulièrement les acides gras ayant de 12 à 16 atomes de carbone et comprenant au moins 10% de fractions

insaturées. Ces acides gras sont neutralisés partiellement ou totalement par un hydroxyde alcalin, l'ammoniaque ou une alcanolamine, telle que par exemple la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine et l'isopropanolamine.

5 Les agents dispersants des savons calcaires qui conviennent aux fins de l'invention sont des agents tensio-actifs solubles dans l'eau et dont le pouvoir dispersant des savons calcaires déterminé selon la méthode Borghetti-Bergmann est inférieur ou égal à 12.

10 La méthode Borghetti-Bergmann est décrite dans J. Am. Oil. Chemist's Soc. 27, 88 (1950). Le pouvoir dispersant des savons calcaires ou indice LSDR, déterminé par cette méthode, est la quantité d'agent dispersant nécessaire pour éviter la précipitation de 100 g d'oléate de sodium dans l'eau dure à 330 ppm de CaCO_3 et à 25°C.

15 Cette détermination est effectuée selon le mode opératoire suivant en utilisant les réactifs ci-après :

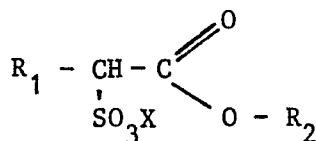
- oléate de sodium qualité U.S.P. (U.S. Pharmacopeia) en solution à 0,5 g/l dans l'eau distillée;

20 - eau dure à 1 g/l de dureté exprimée en CaCO_3 (60% de Ca^{++} et 40% de Mg^{++}).

On prend 5 ml de la solution d'oléate de sodium, on les verse dans 10 ml d'eau dure et on ajoute des quantités données d'agent dispersant comprises entre 0 et 15 ml, puis on complète jusqu'à 30 ml par de l'eau distillée pour obtenir une dureté de 330 mg de CaCO_3 par litre, soit 33°HF (33 degrés hydrométriques français).
25 L'indice LSDR correspond à la quantité d'agent dispersant (en grammes) nécessaire pour faire disparaître le floculat de 100 g d'oléate de sodium dans de l'eau dure et obtenir une dispersion homogène à 25°C.

Les agents dispersants ci-après sont particulièrement
30 préférés selon l'invention :

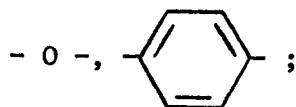
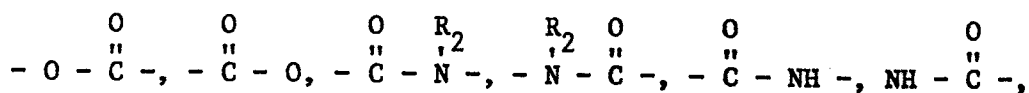
a) Les sels solubles dans l'eau d'esters d'acides gras α -sulfonés répondant à la formule :



35

dans laquelle :

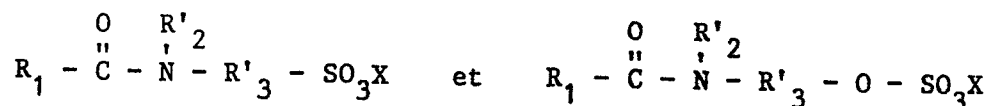
- R_1 est un groupe alkyle ou alcényle linéaire ou ramifié ayant environ de 8 à 22 atomes de carbone, éventuellement substitué sur la chaîne carbonée principale par un ou plusieurs radicaux halogène
- 5 ou phényle et/ou éventuellement interrompu par un groupement tel que :



- R_2 est un groupe alkyle ou alcényle linéaire ou
- 10 ramifié comprenant de 1 à 10 atomes de carbone environ ou un groupe résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène : c'est-à-dire un groupe de formule $\overline{\text{CH}}_2 - \text{CH}_2 - \overline{\text{O}}\overline{\text{I}}_n\text{H}$ où $\underline{n}$ est un nombre de 1 à environ 15;

- X est un cation métallique alcalin, NH_4^+ ou un cation
- 15 d'alcanolamine.

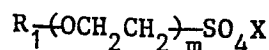
- b) Les sels solubles dans l'eau de sulfates ou de sulfonates de N-alkylamides d'acides gras répondant aux formules ci-après :



- 20 dans lesquelles :

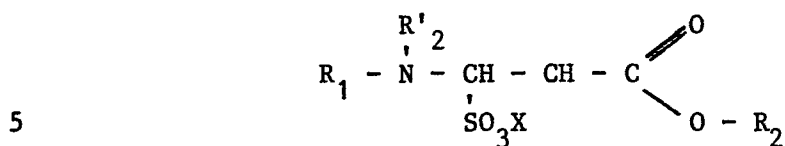
- R_1 et X sont tels que définis ci-dessus;
- R'_2 est l'hydrogène ou un groupement tel que défini précédemment pour R_2 ;
- R'_3 représente un groupe alkylène ou hydroxyalkylène
- 25 linéaire ou ramifié comprenant environ 1 à 6 atomes de carbone.

- c) Les sulfates d'alkyle éthoxylés de formule :



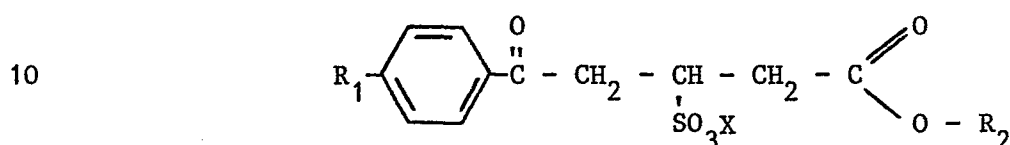
dans laquelle R_1 et X sont tels que définis ci-dessus et $\underline{m}$ est un nombre de 1 à 6 environ.

d) Les sels solubles dans l'eau de (N-alkyl)sulfosuccinates de formule générale :



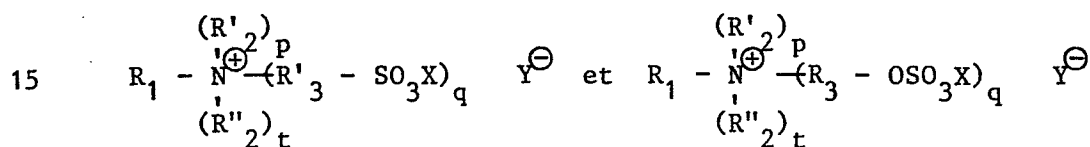
dans laquelle R_1 , R_2 , R'_2 et X sont tels que définis précédemment.

e) Les sels solubles dans l'eau d'alkylbenzoyl-sulfopropionates d'alkyle répondant à la formule :



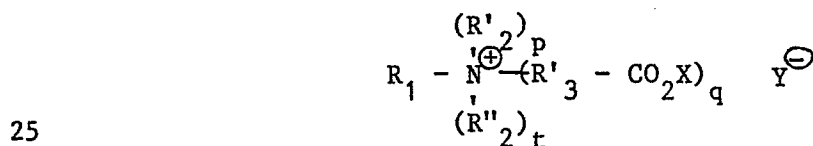
dans laquelle R_1 , R_2 et X sont tels que définis précédemment.

f) Les sulfobétaïnes et sulfates de bétaïnes répondant respectivement aux formules générales :



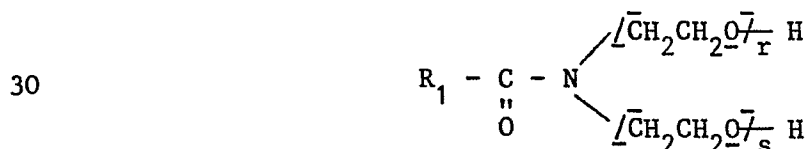
dans lesquelles R_1 , R'_3 et X sont tels que définis plus haut, Y est un anion monovalent, par exemple un halogénure ou un ion méthosulfate, R''_2 a la même signification que R'_2 (défini précédemment), R'_2 et R''_2 étant identiques ou différents; p, q et t sont des nombres entiers tels que $p + q + t = 3$ et $q \neq 0$.

g) Les bétaïnes de formule générale :



où R_1 , R'_2 , R''_2 , R'_3 , p, q, t, X et Y sont tels que définis précédemment.

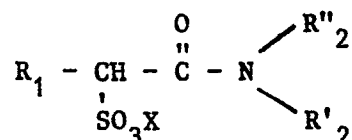
h) Les alkylamides éthoxylés de formule :



où R_1 est tel que défini ci-dessus et r et s des nombres variant de 0 à 15 et tels que $r + s \geq 1$.

i) Les sulfonates d'alkylamides solubles dans l'eau et désignés par la formule :

5



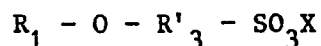
où R_1 , R'_2 et X ont été définis précédemment, R''_2 a la même signification que R'_2 ; R'_2 et R''_2 étant identiques ou différents.

10 j) Les sels solubles dans l'eau de sulfonates ou de sulfates d'esters d'acides gras définis respectivement par les formules :



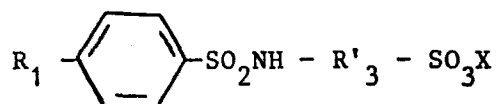
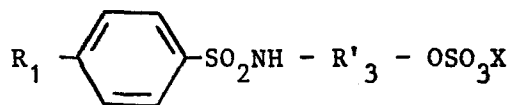
où les radicaux R_1 , R'_3 et X sont tels que définis aux paragraphes 15 précédents.

k) Les alkyl-éthers sulfonés répondant à la formule :



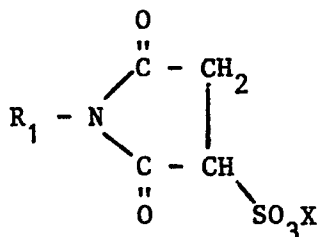
où R_1 , R'_3 et X sont comme précédemment décrits.

1) Les sulfates ou sulfonates de N-(alkyl)alkylarylsulfonamides
20 solubles dans l'eau de formules générales :



R_1 et R'_3 et X ayant la même signification que précédemment.

m) Les sulfonates répondant à la formule ci-après :



dans laquelle R_1 et X sont tels que définis précédemment.

Des exemples d'agents dispersants appropriés aux fins de l'invention sont décrits dans J. Am. Oil. Chemist's Soc., n° 55, 87, 1978.

Dans les compositions selon l'invention, on peut utiliser un peroxyacide organique quelconque couramment utilisé comme agent de blanchiment, tel que les mono-, di- ou tri-acides aliphatiques ou aromatiques dont le nombre total d'atomes de carbone est inférieur ou égal à 12.

A titre d'exemples de tels peroxyacides, on citera notamment les acides monoperoxyphthalique, peroxyazélaïque, peroxyisocylrique, peroxyadipique, monoperoxyadipique, peroxyisobutyrique, peroxybenzoïque, peroxyacétique, monoperoxyadipique, peroxypropionique, triperoxy 1,3,5-benzène-tricarboxylique, diperoxy hémimellitique, et leurs sels. On préfère tout particulièrement l'acide monoperoxyphthalique et ses sels hydrosolubles, tels que le sel de magnésium.

Les compositions selon l'invention sont obtenues par mélange du savon et de l'agent dispersant des savons calcaires, atomisation de la bouillie résultante et post-addition de l'agent de blanchiment.

Il est avantageux d'ajouter à la composition un adjuvant acidifiant approprié pour fournir une solution de lavage ayant un pH compris entre 7 et 9,5, de préférence entre 8,4 et 9,2. Cet adjuvant acidifiant peut être incorporé à la composition selon l'invention à un moment quelconque de sa fabrication soit par addition à la bouillie de savon et d'agent dispersant, soit après atomisation, c'est-à-dire en post-addition. Comme exemples d'adjuvants appropriés, on peut citer notamment les acides chlorhydrique, phosphorique, sulfurique, borique, nitritotriacétique, citrique, succinique, adipique, glutarique, acétique, aspartique, glutamique, aminoacétique, azélaïque, pimélique, malonique, fumarique, propionique, phthalique, hydroxysuccinique, glycolique, malique, tartrique, lacti-

que, gluconique, mucique, itaconique, maléique, diglycolique, salicylique, hémimellitique, et leurs sels acides partiellement neutralisés, en particulier les sels acides de sodium.

De préférence, en post-addition, on utilise les
5 agents acidifiants solides, tels que les acides nitrilotriacétique, citrique, succinique, adipique et leurs sels ou les acides partiellement neutralisés, tels que le citrate monosodique, le sel disodique de l'acide nitrilotriacétique, le sel disodique de l'acide éthylènediaminetétraacétique, le sel disodique de l'acide triméthylène-
10 phosphonique ou le sel disodique de l'acide éthylènediaminetétraméthylènéphosphonique.

La composition selon l'invention possède à la fois d'excellentes performances de blanchiment et de détergence dans la zone de pH indiqués ci-dessus dans un domaine de températures très
15 large, notamment aux basses températures de lavage 30-40°C. De plus, la composition selon l'invention évite l'entartrage de toutes les parties des machines à laver en contact avec la solution de lavage, et en particulier des éléments chauffants.

On a en effet constaté que, dans cette zone de pH, le
20 savon joue le rôle de stabilisant pour le peroxyacide organique, lequel présente alors une performance optimale.

En effet, des essais ont montré qu'à pH inférieur à 7 on obtient avec la composition selon l'invention une faible redéposition des savons calcaires, mais l'agent de blanchiment est
25 inefficace. A un pH de l'ordre de 10, l'agent de blanchiment est moins efficace et il se produit une redéposition des savons calcaires.

Par contre, dans la gamme de pH préconisée, l'agent de blanchiment a une efficacité optimale et l'entartrage des éléments
30 chauffants est minimal.

Les compositions selon l'invention peuvent en outre contenir des agents facultatifs, couramment utilisés dans les compositions détergentes, tels que
- des agents tensio-actifs anioniques, zwitterioniques, amphotères,
35 cationiques, non ioniques;

- des enzymes, azurants optiques, agents antiredéposition, séquestrants des ions de métaux divalents, activateurs de blanchiment et autres adjuvants classiques.

Les agents tensio-actifs qui peuvent être utilisés dans les compositions selon l'invention sont choisis parmi les agents tensio-actifs couramment utilisés dans le domaine de la détergence, tels que ceux décrits en détail par A.H. SCHWARTZ, J.W. PERRY et J. BERCH "Surface active agents and detergents", Vol. 2, publié en 1958 par Interscience Publishers".

Par exemple, on peut utiliser comme agents tensio-actifs anioniques :

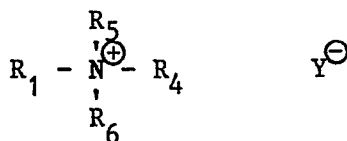
- les alkylbenzènesulfonates dont les groupes alkyle à chaîne droite ou ramifiée contiennent environ 10 à 16 atomes de carbone;
- les alkyl- ou alcényle-éther-sulfates avec des groupes alkyle ou alcényle à chaîne droite ou ramifiée contenant environ 10 à 20 atomes de carbone et de 0,5 à 8 moles environ d'oxyde d'alkylène, par exemple d'oxyde d'éthylène, de propylène, de butylène ou d'un mélange d'oxydes;
- les alkyl- ou alcényle-sulfates avec des groupes alkyle à chaîne droite ou ramifiée ayant environ 10 à 22 atomes de carbone;
- les alcanesulfonates ayant environ 10 à 22 atomes de carbone;
- les alkyl- ou alcénylephosphates de formule :



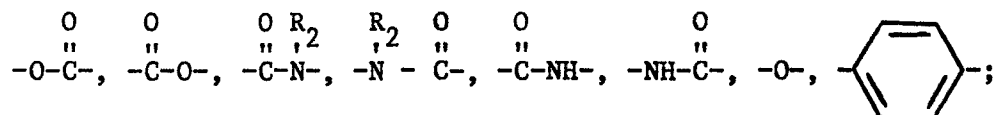
dans laquelle R'_1 et X sont tels que définis précédemment; m et n sont des nombres entiers différents de zéro et tels que $m + n = 3$, m varie de 1 à 3.

Des exemples d'agents tensio-actifs cationiques appropriés comprennent :

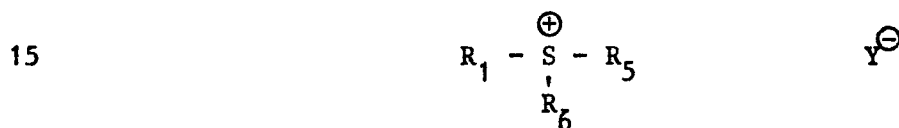
- les composés de formule générale :



- dans laquelle R_1 est un groupe alkyle ou alcényle linéaire ou ramifié ayant environ 8 à 22 atomes de carbone, éventuellement substitué sur la chaîne carbonée principale par un ou plusieurs radicaux halogène ou phényle et/ou éventuellement interrompu par
- 5 un groupement tel que :



- R_2 ayant la même signification que précédemment,
Y est un halogène ou un groupe méthosulfate,
- 10 R_5 et R_6 , identiques ou différents, sont des groupes alkyle comprenant de 1 à 5 atomes de carbone ou des groupes résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène de formule $\frac{1}{r}\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\frac{1}{r}\text{H}$, r variant de 1 à 15,
 R_4 est un groupe alkyle de 1 à 5 carbones ou le groupe benzyle.
- les composés de formule :



- dans laquelle R_1 , R_5 , R_6 et Y sont tels que définis plus haut;
- les oxydes d'alkylamines de formule :



- dans laquelle R_1 , R_5 et R_6 sont tels que décrits précédemment;
- les alkylsulfoxydes représentés par la formule :



R_1 et R_5 répondant à la même définition que ci-dessus.

Enfin, on peut utiliser également dans les compositions selon l'invention les agents tensio-actifs non ioniques ci-après :

- les éthers polyoxyalkyléniques d'alkyle, d'alkylaryle ou d'alcényle ayant environ 10 à 22 atomes de carbone dans le groupe alkyle ou alcényle et 3 à 50 moles d'oxyde d'alkylène (de préférence éthylène ou propylène);
- les esters de saccharose ou de polyglucosides d'acides gras dont la chaîne grasse comprend de 8 à 22 atomes de carbone.

L'agent tensio-actif additionnel est de préférence
10 ajouté à la composition selon l'invention en même temps que le savon.

Les enzymes qui peuvent être utilisées dans les compositions selon l'invention sont notamment les enzymes du groupe des protéases, amylases, lipases, glucose oxydases, peroxydases, anthocyanases ainsi que leurs mélanges.

15 On peut également incorporer dans les compositions selon l'invention des azurants optiques classiques, des agents séquestrants pour les ions de métaux divalents, des silicates et aluminosilicates, des agents antiredéposition, des inhibiteurs de prise en masse, des agents hydrotropes, des activateurs de blanchiment, des agents de
20 contrôle de mousse et des charges organiques ou minérales. Des exemples de ces composés bien connus de l'homme de l'art sont cités dans le brevet FR 83 10589 (publié sous le n° 2 529 228) cité dans la présente description à titre de référence.

Parmi les adjuvants qui peuvent être incorporés dans
25 les compositions selon l'invention, on peut citer notamment :

- les adjuvants séquestrants de métaux divalents (couramment dénommés "builders" en langue anglaise), en particulier :
 - . les phosphates (jusqu'à 40% en poids de la composition), tels que les orthophosphates, pyrophosphates, tripolyphosphates, tétrapolyphosphates, hexamétaphosphates de sodium ou de potassium, les sels de Graham, de Maddrel, de Kurrol, ainsi que leurs mélanges;
 - . les adjuvants séquestrants du type aminopolycarboxylate (jusqu'à 25% en poids), tels que les nitrilotriacétates (N.T.A.), les éthylènediaminetétraacétates (E.D.T.A.), les hydroxyéthylène-
35 diaminetriacétates (H.E.D.T.A.) et les diéthylènetriaminepentaacétates (D.T.P.A.) de sodium ou de potassium;

- . les polyphosphonates (jusqu'à 5% en poids), tels que les sels solubles dans l'eau des acides aminotriméthylène-phosphonique, hydroxyéthylidènediphosphonique, éthylènediaminetétraméthylène-phosphonique, diéthylènetriaminepentaméthylène-phosphonique et
- 5 produits similaires;
- . les polymères séquestrants de type polycarboxylé, par exemple les polyacrylates éventuellement modifiés ou réticulés, les α -hydroxypolyacrylates, les polyacétals, les polymaléates, les dérivés carboxylés de polysaccharides (amidons mono- ou dicarboxylés)
- 10 de poids moléculaire compris entre 1 000 et 300 000 environ;
- . les oligomères polycarboxylés (jusqu'à 20% en poids), tels que les sels solubles dans l'eau de l'acide citrique, l'acide 2-oxa-1,3,4-butanetricarboxylique, l'acide gluconique, l'acide benzènehexacarboxylique, l'acide tartrique, l'acide cyclopentanetétracarboxylique, l'acide 2-oxa-1,3,3-propanetricarboxylique, l'acide 1,2,4-tricarboxybutan 2-phosphonique, le sel sulfoné d'acide polycarboxylique commercialisé sous le nom de Citrex S₅ par la Société Citrex S.A.;
- . les copolymères séquestrants d'ions métalliques
- 20 divalents (jusqu'à 15% en poids), tels que les formes totalement ou partiellement neutralisées des copolymères d'acide itaconique/acide maléique, copolymères d'éther méthylvinyle/anhydride maléique; ainsi que les exemples cités dans le brevet FR 83 10589 ci-dessus mentionné;
- 25 . les aluminosilicates cristallins, et en particulier les zéolites;
- les agents de contrôle de pH (jusqu'à 30% en poids), tels que les silicates et notamment les silicates alcalins de rapport $\text{SiO}_2 / \text{Me}_2\text{O}$ (Me = sodium ou potassium) compris entre 0,5 et 3,5,
- 30 le borax, les carbonates ou bicarbonates de sodium ou de potassium;
- les agents antiredéposition des salissures (jusqu'à 5% en poids), tels que la carboxyméthylcellulose, la méthylcellulose, l'hydroxyméthylcellulose, la polyvinylpyrrolidone et l'alcool polyvinyle;
- 35 - les agents de contrôle de la mousse, tels que les huiles de silicones, les mélanges de silice et d'huiles de silicones

et les cires microcristallines à point de fusion compris entre 20 et 70°C;

- les inhibiteurs de prise en masse et agents hydro-tropes, tels que les p-toluène sulfonates, cumène sulfonates, xylène sulfonates, sulfosuccinates de sodium, potassium ou ammonium, l'urée, le talc, la silice pulvérisée, les silicates de calcium et l'oxyde de magnésium;

- les agents assouplissants des textiles, en particulier le chlorure de di-suif diméthylammonium, la di-suif méthylamine, les dérivés d'imidazolinium quaternaire comprenant au moins deux chaînes alkyle ou alcényle ayant de 8 à 22 atomes de carbone.

L'invention va être maintenant illustrée plus en détail par les exemples non limitatifs ci-après. Toutes les compositions sont en poids, sauf stipulation contraire. Chaque composition a été testée en solution de lavage à 10 g/l dans de l'eau ayant une dureté de 25°HF, sauf stipulation contraire.

Exemple 1

On a préparé une composition selon l'invention (composition A) en mélangeant les ingrédients ci-après, à l'exception de l'agent de blanchiment, en atomisant le mélange résultant et en ajoutant ensuite l'agent de blanchiment, à savoir le monoperoxyphthalate de magnésium.

A titre de comparaison, on a préparé la composition B contenant les mêmes ingrédients que la composition A, à l'exception de l'agent de blanchiment qui a été remplacé par 18% de perborate de sodium.

	<u>Composition A</u>	<u>Composition B</u>
- savon de coprah	12%	12%
- sulfonate d'ester méthylique d'acide gras de suif	9%	9%
- alcool de suif éthoxylé 11 fois	4%	4%
- suif alkylsulfate	2%	2%
- silicate de sodium	8%	8%
- carboxyméthylcellulose	2,5%	2,5%

	Composition A	Composition B
- EDTA	1,5%	1,5%
- monoperoxyphthalate de magnésium	5%	-
- perborate de sodium	-	18%
5 - charge minérale et composants mineurs qsp	100%	100%
- pH de la solution de lavage	9,2	9,2

Les compositions A et B ont été utilisées pour lavage en machine dans une machine à laver commerciale ARTHUR MARTIN (modèle 300). On a déterminé le nombre de cycles de lavage avant
10 l'apparition de tartre sur les éléments chauffants.

On n'a pas noté de dépôt de tartre sur les éléments chauffants après 270 cycles de lavage avec la composition A selon l'invention. Par contre, avec la composition B, on a noté un dépôt de tartre après 50 cycles de lavage.

15 Exemple 2

En opérant comme dans l'exemple 1, on a préparé les compositions C et D ci-après et on a déterminé l'influence du pH de la solution de lavage sur le dépôt de tartre sur les éléments chauffants de la machine.

	Composition C	Composition D
- savon de palmiste	35%	35%
- sulfonate d'ester méthylique d'acide gras de palme	15%	15%
- alcool oxo C ₁₃ -C ₁₅ éthoxylé 8 fois	6%	6%
25 - monoperoxyphthalate de magnésium	3%	3%
- silicate de sodium (SiO ₂ /Na ₂ O= 1,6)	10%	10%
- méthylcellulose	1%	1%
- acide nitrilotriacétique	5%	-
- charge minérale et composants mineurs qsp	100%	100%

30 Le pH de la solution de lavage à 10 g/l dans de l'eau d'une dureté de 25°HF était respectivement de :

Composition C pH 8,2

Composition D pH 10

On a déterminé le nombre de cycles de lavage avant l'apparition d'un dépôt de tartre sur les éléments chauffants en opérant comme cela est indiqué à l'exemple 1.

Les résultats obtenus sont les suivants :

- 5 Composition C : pas de dépôt de tartre après 700 cycles de lavage
 Composition D : dépôt de tartre après 50 cycles de lavage

Cet essai montre que le pH de la solution de lavage ne doit pas être trop alcalin.

Exemple 3

- 10 On a préparé une autre composition selon l'invention et on a déterminé sa performance sur le lavage des taches dites oxydables.

 Le test utilisé était le suivant : des bandes de tissu de coton imprégnées de taches dites oxydables (à savoir de vin, de
 15 thé, de café et de jus de myrtilles) ont été coupées en deux, une moitié a été lavée avec la composition selon l'invention (composition E) à 60°C dans une machine à laver du type indiqué ci-dessus, l'autre avec une composition semblable mais contenant 20% de perborate de Na à la place du monoperoxyphthalate de sodium (composition F);
 20 cette composition F est utilisée comme composition de référence et une échelle normalisée d'appréciation par un jury de 3 juges dans un intervalle de -4 à +4 (échelle Schaeffe) est utilisée pour noter la performance de lavage de la composition selon l'invention par rapport à la composition de référence. Le test est répété 3 fois
 25 et la moyenne des évaluations est retenue (on considère qu'une différence est significative à 95% de niveau de risque lorsque cette différence est $\geq 0,80$).

	<u>Composition E</u>	<u>Composition F</u>
- savon de suif	5%	5%
30 - savon de palmiste	15%	15%
- sulfate de N-alkylamide d'acide gras de suif	14%	14%
- alcool de suif éthoxylé 25 fois	8%	8%

	<u>Composition E</u>	<u>Composition F</u>
- silicate de Na	10%	10%
- polyvinylpyrrolidone	2%	2%
- acide citrique	3,5%	3,5%
5 - monoperoxyphthalate de Mg	5%	-
- perborate de sodium	-	20%
- charge minérale et composants mineurs qsp	100%	100%

Le pH des solutions de lavage à 10 g/l dans de l'eau d'une dureté de 20°HF était de 9,4 avec chacune des compositions ci-dessus.

La moyenne des performances de lavage de la composition E selon l'invention était de +1,12 par rapport à la composition F prise comme composition de référence.

On a répété le test ci-dessus en utilisant des eaux de lavage de duretés différentes. Les résultats obtenus sont les suivants :

	<u>Dureté</u>	<u>Performance de la composition E par rapport à la composition F</u>
	8°HF	+ 0,85
20	20°HF	+ 1,12
	38°HF	+ 1,32

Exemple 4

On a préparé les compositions G et H selon l'invention en opérant selon le mode opératoire de l'exemple 1 et on les a comparées dans le test de performance défini à l'exemple 3 aux compositions de référence correspondantes contenant 18% de perborate de sodium à la place du monoperoxyphthalate de magnésium.

	<u>Composition G</u>	<u>Composition H</u>
- savon de coprah/palmiste	10%	10%
30 - savon de palme	5%	5%
- sulfonate d'ester méthylique d'acide gras de palme/palmiste	20%	20%

	<u>Composition G</u>	<u>Composition H</u>
- dodécylbenzènesulfonate de Na	5%	5%
- silicate de Na	10%	10%
- poly(α -hydroxyacrylate de Na)	2%	2%
5 - carboxyméthylcellulose	1%	1%
- éthylènediaminetétraméthylène-phosphonate	0,5%	0,5%
- acide citrique	1,5%	3%
- monoperoxyphthalate de Mg	3%	3%
10 - charge minérale et composants mineurs qsp	100%	100%
- pH de la solution de lavage à 10 g/l dans l'eau de dureté de	9,2	7,2

Les résultats obtenus dans le test de performance selon l'exemple 3 étaient respectivement de :

15	Composition G	:	+ 0,6
	Composition H	:	+ 1,45

Exemple 5

On a préparé la composition I selon l'invention et on a déterminé sa performance vis-à-vis des taches oxydables, selon le test défini à l'exemple 3 par rapport à la composition de référence ci-après, à différentes températures de lavage (40°C, 60°C et 90°C).

	<u>Composition I</u>	<u>Composition de référence</u>
- savon de coprah/palmiste	10%	10%
25 - savon de palme	5%	5%
- sulfonate d'ester méthylique d'acide gras de palme/palmiste	20%	20%
- dodécylbenzènesulfonate de Na	5%	5%
- silicate de sodium ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1,6$)	10%	10%
30 - poly(α -hydroxyacrylate de Na)	2%	2%
- carboxyméthylcellulose	1%	1%
- bisulfate de potassium	6%	-
- monoperoxyphthalate de Mg	5%	-

	<u>Composition I</u>	<u>Composition de référence</u>
- perborate de sodium	-	18%
- charge minérale et composants mineurs qsp	100%	100%
5 - pH de la solution de lavage à 10 g/l dans l'eau de dureté de	8,2	10,2

Les résultats obtenus avec la composition I sont les
suivants :

	<u>Température de lavage</u>	<u>Performance</u>
10	40°C	+ 1,25
	60°C	+ 0,95
	90°C	+ 0,25

Ces résultats montrent que la composition selon
l'invention est plus performante quelle que soit la température de
15 lavage que la composition de référence correspondante.

R E V E N D I C A T I O N S

1. Composition détergente comprenant un agent de blanchiment, caractérisée en ce qu'elle comprend en poids :
- 1) de 0,5 à 20% environ d'un peroxyacide et/ou un de ses sels solubles dans l'eau;
 - 2) de 5 à 80% environ d'un savon;
 - 3) de 0,5 à 80% d'un agent dispersant des savons calcaires, dont le pouvoir dispersant mesuré par la méthode Borghetti-Bergmann donne un indice LSDR inférieur ou égal à 12, le rapport pondéral de l'agent dispersant des savons calcaires au savon étant au moins égal à 1:20.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le peroxyacide organique est l'acide monoperoxyphthalique ou un de ses sels hydrosolubles.
3. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que le peroxyacide organique est le sel de magnésium de l'acide monoperoxyphthalique
4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle contient en outre un adjuvant acidifiant pour fournir un pH de la solution de lavage à 10 g/l compris entre 7 et 9,5, notamment 8,5 et 9,2.
5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que l'agent dispersant est le sel sodique de l'acide α -sulfonique de palmito-stéarate de méthyle.
6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que l'agent dispersant est un sel soluble dans l'eau du sel sodique du sulfate de N-(2-hydroxypropyl)amide de suif hydrogéné.
7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce qu'elle contient en outre un agent tensio-actif synthétique.
8. Procédé pour l'obtention de la composition détergente selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes de mélange du savon et de l'agent dispersant des savons calcaires, d'atomisation de la bouillie résultante et de post-addition de l'agent de blanchiment.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'agent acidifiant est incorporé à la composition soit par addition à la bouillie de savon et d'agent dispersant, soit après atomisation.

1. Procédé pour l'obtention d'une composition détergente à base de savon et comprenant un peroxyacide et/ou un de ses sels solubles dans l'eau comme agent de blanchiment, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes:
 - 5 1) de mélange du savon avec un agent dispersant des savons calcaires dont le pouvoir dispersant mesuré par la méthode Borghetti-Bergmann donne un indice LSDR inférieur ou égale à 12 ;
 - 2) d'atomisation de la bouillie résultante et;
 - 3) de post-addition de l'agent de blanchiment, les
- 10 trois ingrédients étant utilisés en quantités telles que la composition détergente résultante comprenne en poids:
 - 1) de 0,5 à 20 % environ d'un peroxyacide et/ou un de ses sels solubles dans l'eau ;
 - 2) de 5 à 80 % environ d'un savon ;
 - 15 3) de 0,5 à 80 % d'un agent dispersant des savons calcaires, le rapport pondéral de l'agent dispersant des savons calcaires au savon étant au moins égale à 1 : 20.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le peroxyacide organique est l'acide monoperoxyphthalique ou un de
- 20 ses sels hydrosolubles.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le peroxyacide organique est le sel de magnésium de l'acide monoperoxyphthalique.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1
- 25 à 3, caractérisé en ce qu'il comporte en outre l'incorporation d'un adjuvant acidifiant pour fournir un pH de la solution de lavage à 10g/l compris entre 7 et 9,5, notamment 8,5 et 9,2, ladite incorporation étant effectuée soit par addition à la bouillie de savon et d'agent dispersant soit après l'atomisation.
- 30 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'agent dispersant est le sel sodique de l'acide α -sulfonique de palmito-stéarate de méthyle.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1
- à 4, caractérisé en ce que l'agent dispersant est un sel soluble dans
- 35 l'eau du sel sodique du sulfate de N-(2-hydroxypropyl) amide de suif hydrogéné.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il comporte en outre l'incorporation d'un agent tensio-actif synthétique.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0189687

Numero de la demande

EP 85 40 2345

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 4)
Y	GB-A-2 138 039 (COLGATE-PALMOLIVE) * Exemple 1; page 5, lignes 8-14; revendications *	1, 2, 3, 7	C 11 D 9/42
Y	FR-A-2 515 683 (COLGATE-PALMOLIVE) * Exemple 1; page 12, lignes 1-15; revendications *	1, 2, 3, 7	
Y	GB-A-1 560 074 (UNILEVER) * Page 4, ligne 1; page 3, lignes 17-35; revendications *	1	
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 100, no. 26, juin 1984, page 117, abrégé no. 212117b, Columbus, Ohio, US; & JP - A - 59 20 397 (LION CORP.) 02.02.1984 * Résumé *	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 4)
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 99, no. 20, novembre 1983, page 100, abrégé no. 160357u, Columbus, Ohio, US; & SU - A - 1 033 534 (ALL-UNION SCIENTIFIC-RESEARCH INSTITUTE OF THE CHEMICAL INDUSTRY) 07.08.1983 * Résumé *	1	C 11 D
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 16-04-1986	Examineur GOLLER P.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0189687

Numero de la demande

EP 85 40 2345

Page 2

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			Page 2
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 4)
Y	EP-A-0 070 067 (PROCTER & GAMBLE) * Exemples et revendications *	1	
A	FR-A-2 379 601 (UNION GENERALE DE SAVONNERIE) * En entier *	1, 5, 6	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 4)
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 16-04-1986	Examineur GOLLER P.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	