

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 24 mai 1984.

30 Priorité : US, 31 mai 1983, n° 499,645.

43 Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 49 du 7 décembre 1984.

60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

71 Demandeur(s) : Société dite : COLGATE-PALMOLIVE COMPANY. — US.

72 Inventeur(s) : Jack Thomas Inamorato et Michael Christopher Crossin.

73 Titulaire(s) :

74 Mandataire(s) : Lavoix.

54 Composition détergente anionique liquide à une seule phase renfermant un adjuvant de détergence et contenant des enzymes stabilisées et procédé de lavage utilisant cette composition.

57 L'invention concerne une composition détergente anionique liquide à une seule phase, avec adjuvant et contenant une ou plusieurs enzymes.

Cette composition comprend :

a. Environ 8 à 20 % en poids d'un ou plusieurs composés détergents anioniques tensio-actifs;

b. Environ 5 à 25 % en poids d'un sel adjuvant de détergence hydrosoluble sans phosphate;

c. Une quantité efficace d'une enzyme ou d'un mélange d'enzymes choisies entre les protéases et alpha-amylases alcalines;

d. Un système de stabilisation des enzymes contenant, sur la base du poids de la composition détergente, *i* environ 12 à 25 % de propylène-glycol et environ *ii* 1 à 5 % d'un composé de bore choisi entre l'acide borique, l'oxyde borique et les borates de métaux alcalins; et

e. Environ 25 à 75 % en poids d'eau.

FR 2 546 902 - A1

D

La présente invention concerne des compositions détergentes liquides stables contenant une ou plusieurs enzymes et un adjuvant de détergence, convenant pour des formulations de lessivage ou de pré-trempage. Plus particulièrement, l'invention concerne des compositions détergentes liquides aqueuses contenant des enzymes, qui contiennent un adjuvant de détergence non phosphaté et qui sont caractérisées comme étant des compositions liquides homogènes, à une seule phase, limpides et physiquement stables.

La formulation de compositions détergentes liquides contenant des enzymes stabilisées a constitué dans l'art antérieur un centre d'intérêt particulier. Le désir d'incorporer des enzymes dans les compositions détergentes est principalement dû à l'efficacité des enzymes protéolytiques et amylolytiques pour décomposer les matières protéiniques et amylacées se trouvant sur les étoffes salies, de manière à faciliter l'élimination des taches, par exemple les taches de sauce, les taches de sang, les taches de chocolat, etc., pendant l'opération de blanchissage. Cependant, les matières enzymatiques convenant aux compositions de blanchissage, en particulier les enzymes protéolytiques, sont relativement onéreuses. En effet elles constituent généralement l'ingrédient le plus onéreux d'une composition détergente liquide du commerce, même lorsqu'elles sont présentes en quantités relativement mineures. En outre, on sait que les enzymes sont instables dans les compositions aqueuses. C'est la raison pour laquelle les formulations détergentes liquides nécessitent généralement un excès d'enzyme afin de compenser la perte prévue de l'activité enzymatique pendant les périodes prolongées de stockage. En conséquence, l'art antérieur abonde en propositions visant à stabiliser les compositions détergentes liquides contenant des enzymes, et en particulier les compositions liquides sans adjuvant de détergence par l'utilisation de diverses substances que l'on incorpore dans les

compositions et servant de stabilisants des enzymes.

Dans le cas de compositions détergentes liquides contenant un adjuvant de détergence, le problème de l'instabilité des enzymes est particulièrement aigu. Tout d'abord, ceci est dû au fait que les adjuvants de détergence ont un effet déstabilisant sur les enzymes, même dans des compositions contenant des stabilisants des enzymes qui sont par ailleurs efficaces dans des formulations sans adjuvant de détergence. De plus, l'incorporation d'un adjuvant de détergence dans une composition détergente liquide pose un autre problème, à savoir l'aptitude à former une solution stable à une seule phase, la solubilité du tripolyphosphate de sodium, par exemple, étant relativement limitée dans des compositions aqueuses, et en particulier en présence de détergents anioniques et non ioniques. Ainsi, par exemple, la demande de brevet britannique N° 1 079 305 du 20 Janvier 1982 décrit une composition détergente liquide aqueuse, avec adjuvant de détergence, contenant des enzymes, qui est stabilisée par un mélange d'un polyol et d'acide borique. Les compositions décrites dans les exemples, cependant, au lieu d'être des solutions stables, limpides, à une seule phase, sont des suspensions troubles qui sont susceptibles de manifester une séparation au bout de périodes prolongées de stockage. Par conséquent, les problèmes de la stabilité des enzymes et de la stabilité physique du produit sont encore des problèmes à surmonter dans la formulation d'une composition détergente liquide avec adjuvant de détergence, contenant des enzymes, acceptable du point de vue commercial.

La présente invention fournit une composition détergente liquide aqueuse, stabilisée, avec adjuvant de détergence, limpide, à une seule phase, contenant des enzymes, comprenant :

(a) environ 8 à 20 % en poids d'un ou plusieurs détergents tensio-actifs anioniques ;

(b) environ 5 à 25 % en poids d'un sel adjuvant de détergence hydrosoluble, non phosphaté ;

5 (c) une quantité efficace d'une enzyme ou d'un mélange d'enzymes choisies dans le groupe comprenant des protéases et des alpha-amylases alcalines ;

10 (d) un système de stabilisation des enzymes contenant, sur la base de la composition détergente, (i) environ 12 à 25 % de propylène-glycol et (ii) environ 1 à 5 % d'un composé du bore choisi dans le groupe comprenant l'acide borique, l'oxyde borique et les borates de métaux alcalins ; et

(e) environ 25 à 75 % en poids d'eau.

15 Selon le procédé de l'invention, le lessivage des matières tachées et/ou salies est effectué par la mise en contact de ces matières avec une solution aqueuse de la composition détergente liquide définie ci-dessus. Contrairement aux compositions détergentes avec adjuvant, contenant des enzymes, connues dans l'art antérieur, les compositions de la présente invention sont des solutions
20 dont la caractéristique est d'être transparentes, homogènes, à une seule phase, et physiquement stables pendant des périodes prolongées de stockage et dans une large plage de températures. Afin d'éviter la séparation du produit, les compositions de l'invention sont de préférence
25 sensiblement exemptes de sel adjuvant de détergence du type phosphate.

30 Contrairement aux compositions détergentes anioniques liquides avec adjuvant de détergence contenant des enzymes de l'art antérieur, le surfactif anionique contenu dans les compositions de l'invention est solubilisé en présence d'un sel adjuvant de détergence. En outre, les compositions enzymatiques de l'invention se caractérisent par la présence d'un système de stabilisation des enzymes qui, en plus de conférer une stabilité à long terme à
35 l'enzyme dans une large plage de températures, sert à améliorer la solubilité du surfactif anionique et de l'ad-

juvant de détergence sans phosphate de la composition aqueuse, en permettant la formation d'une solution à une seule phase, physiquement stable dans la gamme particulière de compositions indiquée.

5 Le système de stabilisation des enzymes selon l'invention est un mélange de propylène-glycol et d'un composé du bore choisi entre l'acide borique, l'oxyde de bore et un borate de métal alcalin capable de réagir avec le propylène-glycol. La quantité de propylène-glycol va
10 d'environ 12 à 25 %, de préférence d'environ 15 à 20 %, en poids, et la quantité du composé de bore peut varier entre environ 1 et 5 %, de préférence entre environ 1 et 3 %, en poids de la composition.

15 Les enzymes protéolytiques alcalines convenant pour les compositions de l'invention comprennent les diverses préparations enzymatiques liquides du commerce destinées à être utilisées dans les compositions détergentes, des préparations enzymatiques en poudre étant également
20 intéressantes à utiliser, bien que, en règle générale, elles soient moins commodes à incorporer dans les compositions détergentes liquides avec adjuvant de détergence. Ainsi, des préparations enzymatiques liquides appropriées comprennent "Alcalase" et "Esperase" vendues par Novo
25 Industries, Copenhague, Danemark, et "Maxatase" et "AZ-Protease" vendues par Gist-Brocades, Delft, Pays-Bas. "Esperase" est particulièrement préférée pour la composition de l'invention en raison de son activité optimisée aux pH supérieurs correspondant aux compositions détergentes avec adjuvant de détergence.

30 Parmi les préparations enzymatiques liquides à base d' α -amylase appropriées, on peut citer celles vendues par Novo Industries et Gist-Brocades sous les-marques de fabrique "Termamyl" et "Maxamyl", respectivement.

35 Le détergent anionique synthétique utilisé dans la mise en oeuvre de l'invention peut être n'importe lequel d'une grande diversité de tels composés bien connus

et décrits en détail dans Surface Active Agents, Vol. II, par Schwartz, Perry and Berch, publié en 1958 par Interscience Publishers, les descriptions ayant un rapport avec ce détergent étant citées à titre de référence dans le présent mémoire.

Les composés détergents anioniques que l'on préfère en particulier sont les (alkyle en C_{10-18} ou C_{20}) benzènesulfonates dans lesquels le groupe alkyle comporte de préférence 10 à 15 atomes de carbone, la préférence allant à un radical alkyle à chaîne droite de 12 ou 13 atomes de carbone. De préférence, un tel alkylbenzènesulfonate présente une teneur élevée en isomères dont le groupe phényle est fixé en position 3 ou supérieur et une faible teneur correspondante (généralement bien moins de 50 %) en isomères dont le groupe phényle est fixé en position 2 ou inférieure ; en d'autres termes, le noyau benzénique est de préférence fixé en grande partie à la position 3, 4, 5, 6 ou 7 du groupe alkyle et la teneur en isomères dans lesquels le noyau benzénique est fixé à la position 1 ou 2 est faible en correspondance. Des exemples d'agents tensio-actifs du type alkyl-benzène-sulfonate sont décrits dans le brevet U.S. N° 3 320 174. Naturellement, on peut utiliser également des alkyl-benzène-sulfonates plus fortement ramifiés, mais en général, on ne les préfère pas, en raison de leur manque de biodégradabilité.

D'autres détergents anioniques utiles sont les oléfine-sulfonates. En général, ceux-ci contiennent des alcényl-sulfonates à longue chaîne ou des hydroxyalcane-sulfonates à longue chaîne (le groupe OH se trouvant sur l'atome de carbone qui n'est pas relié directement à l'atome de carbone portant le groupe $-SO_3H$). L'oléfine-sulfonate détergent comprend habituellement un mélange de ces types de composés en quantités variables, souvent avec des disulfonates ou sulfate-sulfonates à longue chaîne. Ces oléfine-sulfonates sont décrits dans des brevets tels que les brevets U.S. N° 2 061 618, N° 3 409 637 ;

N° 3 332 880 ; N° 3 420 875 ; N° 3 428 654 ; N° 3 506 580 ;
et le brevet britannique N° 1 129 158. Le nombre d'atomes
de carbone de l'oléfine-sulfonate est généralement com-
pris entre 10 et 25, le plus couramment entre 10 et 18
5 ou 20, par exemple un mélange principalement de C₁₂, C₁₄
et C₁₆, ayant une moyenne d'environ 14 atomes de carbone,
ou un mélange principalement de C₁₄, C₁₆ et C₁₈ ayant
une moyenne d'environ 16 atomes de carbone.

Une autre classe de détergents anioniques utiles
10 est celle des (paraffine supérieure)sulfonates. Ceux-ci
peuvent être des paraffine-sulfonates primaires obtenus
en faisant réagir des alpha-oléfines à longue chaîne ou
des bisulfites, par exemple le bisulfite de sodium, ou
des paraffine-sulfonates dont les groupes sulfonates sont
15 répartis le long de la chaîne paraffinique, par exemple
les produits obtenus en faisant réagir une paraffine à
longue chaîne avec de l'anhydride sulfureux et de l'oxy-
gène sous la lumière ultraviolette, puis en neutralisant
avec de l'hydroxyde de sodium ou autre base convenable
20 (comme dans les brevets U.S. N° 2 503 280 ; N° 507 088 ;
3 260 741 ; 3 372 188 ; et le brevet allemand 735 096).
Les paraffine-sulfonates contiennent de préférence 13
à 17 atomes de carbone et il s'agit normalement du mono-
sulfonate, mais si on le désire, il peut s'agir de di- ou
25 trisulfonates, ou de sulfonates supérieurs. Par exemple,
les di- et polysulfonates sont utilisés en mélange avec
un monosulfonate correspondant, par exemple, sous forme
d'un mélange de mono- et di-sulfonates contenant jusqu'à
environ 30 % du disulfonate. Son substituant hydrocarboné
30 est de préférence linéaire, mais si on le désire, on peut
utiliser des paraffine-sulfonates à chaîne ramifiée, bien
qu'ils soient moins intéressants du point de vue de la
biodégradabilité.

D'autres détergents anioniques appropriés sont
35 les alcools gras supérieurs éthoxylés sulfatés de formule
 $RO(C_2H_4O)_mSO_3M$, où R est un groupe alkyle gras de 10 à 18

ou 20 atomes de carbone, m est compris entre 2 et 6 ou 8 (et a de préférence une valeur d'environ 1/5 à 1/2 le nombre d'atomes de carbone de R) et M est un cation formant un sel de solubilisation tel qu'un cation métal alcalin, ammonium, alkylamino inférieur ou alcanolamino inférieur, ou un (alkyle supérieur)benzène-sulfonate dans lequel le groupe alkyle comporte 10 à 15 atomes de carbone.

L'oxyde d'éthylène est l'oxyde d'alkylène inférieur que l'on préfère pour le détergent du type alcoxylate anionique, et sa proportion dans le (alcanol supérieur)sulfate polyéthoxylé est de préférence de 2 à 5 moles de groupes oxyde d'éthylène par mole de détergent anionique, trois moles constituant la quantité que l'on préfère, en particulier lorsque l'alcanol supérieur comporte 11 ou 12 à 15 atomes de carbone. Afin de maintenir le rapport hydrophile-lipophile désiré, lorsque la teneur en atomes de carbone de la chaîne alkylque se situe dans la partie inférieure de la plage de 10 à 18 atomes de carbone, la teneur en oxyde d'éthylène du détergent peut être réduite à environ deux moles par mole, tandis que lorsque l'alcanol supérieur présente 16 à 18 atomes de carbone et se trouve dans la partie supérieure de la plage, le nombre de groupes oxyde d'éthylène peut être augmenté à 4 ou 5 et, dans certains cas, jusqu'à 8 ou 9. De façon similaire, le cation de formation de sels peut être modifié pour obtenir la meilleure solubilité. Ce peut être tout métal ou radical de solubilisation approprié, mais il s'agit le plus souvent d'un métal alcalin, par exemple de sodium, ou d'ammonium. Si l'on utilise des groupes alkylamine ou alcanolamine inférieurs, les groupes alkyle et alcanols comportent généralement 1 à 4 atomes de carbone, et les amines et les alcanolamines peuvent être mono-, di- et trisubstituées, par exemple la monoéthanolamine, la diisopropanolamine et la triméthylamine.

Les poly-(alkoxy inférieur)(alcanol supérieur)sul-

fates peuvent être utilisés en combinaison avec d'autres détergents anioniques préférés tels que des (alkyle supérieur)benzènesulfonates pour conférer le pouvoir détergent optimal aux compositions détergentes liquides avec adjuvant de détergence selon l'invention. Un détergent du type alcool-sulfate polyéthoxylé que l'on préfère est disponible à la Société Shell Chemical Company et est commercialisé sous la désignation "Neodol 25-3S".

Des exemples de (alcool supérieur)polyéthénoxy-sulfates qui peuvent être utilisés dans les compositions détergentes liquides de l'invention comprennent les suivants : (alkyle mixte normal ou primaire en C_{12-15})triéthénoxy-sulfate de sodium ; myristyl-triéthénoxy-sulfate de potassium ; n-décyl-diéthénoxy-sulfate de diéthanola- mine ; lauryl-diéthénoxy-sulfate d'ammonium ; palmityl-tétraéthénoxy-sulfate de sodium ; (alkyle mixte normal ou primaire en C_{14-15})(tri- et tétra-éthénoxy mixte)sulfate de sodium ; stéaryl-pentaéthénoxy-sulfate de triméthylamine ; et (alkyle mixte normal ou primaire en C_{10-18})triéthénoxy-sulfate de potassium.

D'autres détergents anioniques utiles comprennent les (acyle supérieur)sarcosinates, par exemple le N-lauroyl-sarcosinate de sodium ; des (alcool gras supérieur) sulfates tels que le lauryl-sulfate de sodium et le (alcool de suif)sulfate de sodium ; des huiles sulfatées ; des sulfates de mono- ou diglycérides d'acides gras supérieurs, par exemple le monosulfate de monoglycéride stéarique ; bien que parmi ceux-ci, on ait constaté que les (alcool supérieur)sulfates de sodium étaient inférieurs aux sulfates polyéthoxylés quant au pouvoir détergent ; des poly(alcénoxy inférieur)-éther-sulfates aromatiques tels que les sulfates des produits de condensation d'oxyde d'éthylène et de nonylphénol (ayant généralement 1 à 20 groupes oxyéthylène par molécule, de préférence 2 à 12) ; les polyéthoxy(alcool supérieur)sulfates et les alkylphénol-polyéthoxy-sulfates ayant un substituant alco-

xy inférieur (1 à 4 atomes de carbone, par exemple méthoxy) sur un atome de carbone voisin de celui portant le groupe sulfate, par exemple le monométhyl-monoéther-monosulfate d'un glycol vicinal à longue chaîne, par
5 exemple un mélange d'alcane-diols vicinaux de 16 à 20 atomes de carbone à chaîne droite ; les esters acyliques de l'acide iséthionique, par exemple les iséthionates d'oléyle ; les acyl-N-méthyl-aurides, par exemple les N-méthyl-lauroyl- ou oléyl-aurides de potassium ; les (alkyle supérieur)phényl-polyéthoxy-sulfonates ; les (alkyle
10 le supérieur) phényl-disulfonates, par exemple le pentadécyl-phényl-disulfonate ; et les savons d'acides gras supérieurs, par exemple les savons mixtes d'huile de coprah et de suif à un rapport de 1 : 4.

15

Parmi les types susmentionnés de détergents anioniques, les sulfates et sulfonates sont généralement préférés, mais les phosphates et phosphonates organiques correspondants peuvent également être utilisés lorsque leur
20 teneur en phosphore n'est pas nuisible. En général, les détergents organiques synthétiques anioniques hydrosolubles (comprenant les savons) sont des sels de cations de métaux alcalins, par exemple potassium, lithium, et en particulier sodium, bien que les sels de cations ammonium
25 et de cations ammonium substitué, par exemple ceux précédemment décrits, par exemple triéthanolamine, triisopropylamine, puissent également être utilisés.

On peut éventuellement avoir recours à un détergent non ionique en quantités mineures pour renforcer le
30 composé détergent anionique des présentes compositions détergentes liquides avec adjuvant de détergence. Lorsqu'on l'utilise dans cette combinaison avec un détergent anionique, la quantité de détergent non ionique est généralement inférieure à environ 10 %, et de préférence inférieure à environ 5 % en poids, par rapport à la composition
35 totale.

Les détergents non ioniques sont généralement des composés lipophiles polyalcoxylés dans lesquels le rapport hydrophile-lipophile souhaité est obtenu par l'addition d'un groupe poly(alcoxy inférieur) hydrophile à un motif lipophile. Dans le cas des compositions selon l'invention, le détergent non ionique utilisé est de préférence un poly(alcoxy inférieur)alcanol supérieur dans lequel le groupe alcanol comporte 10 à 18 atomes de carbone et dans lequel le nombre de moles d'oxyde d'alkylène inférieur (de 2 ou 3 atomes de carbone) est compris entre 3 et 12. Parmi ces matières, on préfère utiliser celles dans lesquelles l'alcanol supérieur est un alcool gras supérieur de 11 ou 12 à 15 atomes de carbone et qui contiennent 5 à 8 ou 5 à 9 groupes alcoxy inférieur par mole. De préférence, l'alcoxy inférieur est le groupe éthoxy, mais dans certains cas, il peut être en mélange avec un groupe propoxy, celui-ci, s'il est présent, étant généralement un constituant mineur (moins de 50 %). Des exemples de tels composés sont ceux dans lesquels le groupe alcanol comporte 12 à 15 atomes de carbone et qui renferment environ 7 groupes oxyde d'éthylène par mole, par exemple Néodol[®] 25-7 et Neodol 23-6,5, ces produits étant fabriqués par Shell Chemical Company, Inc. Le premier est un produit de condensation d'un mélange d'alcools gras supérieurs ayant en moyenne environ 12 à 15 atomes de carbone, avec environ 7 moles d'oxyde d'éthylène, et le dernier est un mélange correspondant dans lequel la teneur en atomes de carbone de l'alcool gras supérieur est de 12 à 13 et le nombre de groupes oxyde d'éthylène par mole est en moyenne d'environ 6,5. Les alcools supérieurs sont des alcanols primaires. D'autres exemples de ces détergents comprennent Tergitol[®] 15-S-7 et Tergitol 15-S-9, tous deux étant des éthoxylates d'alcools secondaires linéaires fabriqués par Union Carbide Corporation. Le premier est un produit d'éthoxylation mixte d'un alcanol secondaire linéaire de 11 à 15 atomes de carbone avec sept moles d'oxy-

de d'éthylène, et le dernier est un produit analogue mais comportant neuf moles d'oxyde d'éthylène ayant réagi.

Sont également intéressants dans les compositions de la présente invention les composés non ioniques de poids moléculaire supérieur, par exemple Neodol 45-11, qui sont des produits de condensation analogues d'oxyde d'éthylène et d'alcools gras supérieurs, l'alcool gras supérieur ayant 14 ou 15 atomes de carbone et le nombre de groupes oxyde d'éthylène par mole étant d'environ 11. Ces produits sont également fabriqués par Shell Chemical Company. D'autres détergents non ioniques utiles sont représentés par Plurafac B-26 (BASF Chemical Company), le produit de la réaction d'un alcool linéaire supérieur et d'un mélange d'oxydes d'éthylène et de propylène.

Dans les poly(alkoxy inférieur)alcanols supérieurs, le meilleur rapport des motifs hydrophiles et lipophiles est obtenu lorsque le nombre de groupes alkoxy inférieur est égal à environ 40 % à 100 % du nombre d'atomes de carbone et l'alcool supérieur, de préférence 40 à 60 % de ce nombre. Le détergent non ionique est constitué de préférence d'au moins 50 % des alcanols éthoxylés préférés. Les alcanols de poids moléculaire supérieur et divers autres composés détergents non ioniques normalement solides et surfactifs peuvent contribuer à la gélification de la composition détergente liquide et, par conséquent, on les évite normalement ou on ne les utilise qu'en quantité limitée dans les compositions de l'invention, bien qu'on puisse en utiliser des proportions mineures en raison de leurs propriétés de nettoyage, etc. En ce qui concerne les détergents non ioniques préférés et moins préférés, les groupes alkyle présents sont de préférence linéaires, bien qu'on puisse accepter un certain degré de ramification, par exemple sur l'atome suivant l'atome terminal de carbone de la chaîne droite ou à deux atomes de carbone de cet atome terminal et loin de la chaîne éthoxylée à condition que ce groupe alkyle ramifié ait une

longueur de chaîne non supérieure à trois atomes de carbone. Normalement, la proportion d'atomes de carbone dans une telle configuration ramifiée est mineure, et dépasse rarement 20 % de la teneur totale en atomes de carbone du groupe alkyle. De façon similaire, bien que les groupes alkyle linéaires qui sont reliés par leurs extrémités aux chaînes d'oxyde d'éthylène soient hautement préférables et soient considérés comme assurant la combinaison optimale de caractéristiques de pouvoir détergent, de biodégradabilité et de non-gélification, il peut se produire une liaison médiane ou secondaire à l'oxyde d'éthylène de la chaîne. Dans ce cas, cela porte habituellement sur une faible proportion seulement de ces groupes alkyle, en général sur moins de 20 %, mais dans le cas par exemple des Tergitols susmentionnés, cette proportion peut être supérieure. Egalement, lorsque la chaîne d'oxyde d'alkylène inférieur contient de l'oxyde de propylène, celui-ci constitue généralement moins de 20 %, et de préférence moins de 10 % de ladite chaîne.

Les sels adjuvants de détergence sans phosphate sont utilisés dans les compositions de la présente invention en des proportions comprises entre environ 5 et 25 %, et de préférence d'environ 10 à 20 % en poids. Des exemples particuliers d'adjuvants minéraux de détergence hydrosolubles sans phosphore comprennent les carbonates, bicarbonates et silicates minéraux hydrosolubles. On préfère en particulier ici les carbonates, bicarbonates et silicates de métaux alcalins, par exemple de sodium et de potassium.

Les adjuvants organiques hydrosolubles sont également utiles et comprennent les polyacétates, carboxylates, polycarboxylates et polyhydroxysulfonates de métaux alcalins, d'ammonium et d'ammonium substitué. Des exemples particuliers de polyacétates et polycarboxylates utilisés comme adjuvants de détergence comprennent les sels de sodium, potassium, lithium, ammonium et ammonium substitué de l'a-

cide éthylène-diaminetétraacétique, de l'acide nitrilotriacétique, des acides benzène-polycarboxyliques (c'est-à-dire penta- et tétra-), de l'acide carboxyméthoxysuccinique et de l'acide citrique.

5 Les proportions d'eau, le solvant principal des compositions de la présente invention, sont généralement d'environ 25 à 75 %, de préférence de 40 % à 60 % par rapport au poids de la composition liquide.

10 Les agents fluorescents d'avivage optique utilisés dans les compositions détergentes liquides sont des constituants importants des compositions détergentes actuelles qui confèrent un aspect brillant au linge et aux matières lavés, en sorte que le linge n'est pas seulement propre, mais donne également une impression de propreté.
15 Bien qu'il soit possible d'utiliser un seul agent d'avivage optique dans un but particulier dans les compositions détergentes liquides de l'invention, il est généralement souhaitable d'utiliser des mélanges d'agents d'avivage qui exercent des effets satisfaisants d'avivage sur le coton,
20 les "Nylons", les polyesters et les mélanges de ces matières et qui sont également stables à l'égard de l'agent de blanchiment. Une description convenable de ces types d'agents d'avivage optique se trouve dans l'article "The Requirements of Present Day Detergent Fluorescent Whitening
25 Agents" de A.E. Siegrist, J. Am. Oil Chemists Soc., Janvier 1978 (volume 55). Cet article et le brevet U.S. 3 812 041 du 21 Mai 1974 qui sont cités à titre de référence contiennent des descriptions détaillées d'une grande diversité d'agents d'avivage optique appropriés.

30 Parmi les agents d'avivage utiles dans les compositions détergentes liquides de la présente invention, on peut citer : Calcofluor 5BM (American Cyanamid) ; Calcofluor White ALF (American Cyanamid) ; SOFA-2001 (Ciba) ; CDW (Hilton-Davis) ; Phorwite RKH, Phorwite BBH et Phorwite BHC (Verona) ; CSL, poudre, acide (American Cyanamid) ;
35 FB 766 (Verona) ; Blancophor PD (GAF) ; UNPA (Geigy) ; Tionopal RBS 200 (Geigy).

Les compositions détergentes liquides peuvent contenir des adjuvants destinés à conférer des propriétés supplémentaires, fonctionnelles ou esthétiques. Des adjuvants utiles comprennent les agents de mise en suspension, ou anti-redéposition, par exemple l'alcool polyvinylique, la carboxyméthyl-cellulose sodique, l'hydroxypropyl-méthyl-cellulose ; des épaississants, par exemple des gommes, alginates, gélose ; des agents renforçateurs de mousse, par exemple le diéthanolamide laurique-myristique ; des destructeurs de mousse, par exemple les silicones ; des bactéricides, par exemple le tribromosalicylanilide, l'hexachlorophène ; des colorants ; des pigments (dispersables dans l'eau) ; des conservateurs ; des absorbeurs de lumière ultraviolette ; des assouplissants de tissus ; des opacifiants, par exemple des suspensions de polystyrène ; et des parfums. Naturellement, ces matières seront choisies sur la base des propriétés désirées pour le produit terminé, de leur compatibilité avec les autres constituants, et de leur solubilité dans la composition liquide.

Les compositions liquides de l'invention sont efficaces et faciles à utiliser. Comparativement aux poudres détergentes pour le lavage du gros linge, on utilise de bien plus petits volumes des liquides de l'invention, pour obtenir un nettoyage comparable du linge sali. Par exemple, en utilisant une formulation préférée typique de la présente invention, il ne faut qu'environ 132 g ou une demi-tasse de liquide pour une cuve pleine d'une machine à laver automatique à chargement par le dessus dans laquelle le volume d'eau est de 55 à 75 litres ; et il en faut encore moins pour les machines à chargement par le devant. Ainsi, la concentration de la composition détergente liquide dans l'eau de lavage est de l'ordre d'environ 0,2 %. En général, la proportion de composition liquide dans la solution de lavage est comprise entre environ 0,05 et 0,3 %, de préférence entre 0,15 et 0,25 %.

15

Les proportions des divers constituants de la composition liquide peuvent varier de façon correspondante. On peut obtenir des résultats équivalents en utilisant de plus fortes proportions d'une formulation plus diluée, mais la quantité supérieure nécessaire nécessitera un supplément d'emballage et sera généralement moins pratique pour l'utilisateur.

EXEMPLE 1

Des compositions détergentes liquides A-E avec adjuvant et contenant des enzymes, sont formulées comme décrit sur le Tableau I. Les pourcentages indiqués sont des pourcentages en poids.

Tableau 1

	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>
15					
Dodécylbenzène-sulfonate de sodium	7 %	7 %	7 %	7 %	7 %
Alcool-sulfate en C ₁₂₋₁₅ éthoxylé (3 moles de OE*/mole d'alcool) ⁽¹⁾	7	7	7	7	7
20					
Agent d'avivage	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Nitrilotriacétate de sodium	15	15	15	15	15
PBB ⁽²⁾	1	1	1	1	1
Parfum	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Enzyme protéase ⁽³⁾	1	1	1	1	1
25					
Propylène-glycol	---	20	20	20	20
Borax	---	---	1	2	3
H ₂ O	-----le reste-----				

Pour-cent d'activité de l'enzyme au bout de

30	(a) 4 jours à 43 °C	---	---	---	98 %
	(b) 6 jours à 43°C	0	15	61	86

(1) Neodol 25-3S vendu par Shell Oil Company.

(2) "Polar Brilliant Blue"(Bleu Brillant Polaire) - solution à 1 % de colorant actif.

35

(3) "Esperase" vendue par Novo Industries contenant 5 % d'enzyme, 75 % de propylène-glycol, le reste consistant en H₂O ayant une activité de 8,0 KNPU/g (kilo-unités de Novo Protéase/g)

5 (*) OE (oxyde d'éthylène)

Les activités enzymatiques des compositions A-E sont éprouvées au bout de 6 jours de stockage à 43 °C, le pourcentage d'activité par rapport à la valeur initiale étant indiquée sur le Tableau I. L'activité au bout de
10 4 jours est mesurée uniquement pour la composition E. Les compositions A et B sont les seules compositions ne contenant pas de système stabilisant les enzymes selon l'invention, et elles manifestent une perte totale (composition A) ou presque totale (composition B) de l'activité
15 enzymatique au bout de 6 jours. Les compositions C, D et E reflètent la nette amélioration de la stabilité des enzymes attribuée à l'incorporation de propylène-glycol et de borax dans la composition détergente.

Les compositions B à E sont toutes des solutions
20 homogènes limpides à une seule phase qui conservent leur stabilité physique et leur limpidité au bout de 6 mois de stockage à la température ambiante et à 43 °C. La composition A qui n'est pas conforme à l'invention est physiquement instable en raison de l'absence de propylène-glycol qui, en plus de son rôle de stabilisation des enzymes
25 (conjointement au composé de bore sus-mentionné), favorise la solubilité des détergents anioniques et de NTA (nitri-
lotriacétate) adjuvant dans la composition aqueuse.

EXEMPLE 2

30 Les compositions détergentes liquides F et G avec adjuvant de détergence et contenant des enzymes sont formulées de façon essentiellement analogue aux compositions A-E à la différence qu'on utilise comme sel adjuvant de détergence le citrate de sodium au lieu du NTA de sodium.
35 Les compositions sont présentées ci-après au Tableau II.

17

Tableau II

	<u>F</u>	<u>G</u>
	7 %	7 %
5	7	7
	0,2	0,2
	12	12
	1	1
	0,3	0,3
10	1	1
	20	20
	--	2
	-----le reste-----	
15		
	20	95

(1) "Polar Brilliant Blue" - une solution à 1 % de colorant actif.

20 (2) "Esperase" vendue par Novo Industries contenant 5 % d'enzyme, 75 % de propylène-glycol, le reste étant H₂O ayant une activité de 8,0 KNP/g (kilo-unités de Novo Protease/g).

25 La composition B selon l'invention manifeste une activité enzymatique au bout de quatre jours de 95 %, comparativement à la composition F qui ne contient pas de composé de bore et par conséquent perd plus des trois-quarts de son activité enzymatique initiale.

30 Les deux compositions sont des solutions limpides à une seule phase qui restent physiquement stables au bout de six mois de stockage à la température ambiante et à 43 °C.

EXEMPLE 3

35 Les compositions détergentes liquides H, I et J avec adjuvant et contenant une enzyme sont formulées de fa-

çon essentiellement analogue aux compositions F et G de l'Exemple 2 à la différence qu'elles contiennent un mélange de protéase et d'alpha-amylase au lieu d'uniquement la protéase. Les compositions sont présentées ci-après au Tableau III.

Tableau III

	<u>H</u>	<u>I</u>	<u>J</u>
Dodécylbenzène-sulfonate de sodium	7 %	7 %	7 %
Alcool-sulfate en C ₁₂₋₁₅ éthoxylé (3 moles de OE/mole d'alcool)	7	7	7
Agent d'avivage	0,2	0,2	0,2
Citrate de sodium	12	12	12
PBB ⁽¹⁾	1	1	1
Parfum	0,3	0,3	0,3
Enzyme protéase ⁽²⁾	1	1	1
Enzyme α -amylase ⁽³⁾	0,4	0,4	0,4
Propylène-glycol	20	20	20
Borax	---	1	3
H ₂ O	-----le reste-----		
Pour-cent d'activité enzymatique au bout de 4 jours à 43 °C			
Enzyme α -amylase	50 %	67 %	87 %
Enzyme Protéase	30	73	94

- (1) "Polar Brilliant Blue" - une solution à 1 % de colorant actif
- (2) "Esperase" vendue par Novo Industries contenant 5 % d'enzyme, 75 % de propylène-glycol, le reste consistant en H₂O ayant une activité de 8,0 KNPU/g (kilo-unités de Novo Protéase/g).
- (3) "Termamyl" vendu par Novo Industries contenant 5 % d'enzyme, 18 % de NaCl, le reste consistant en H₂O ayant une activité de 120 000 unités de Novo amylase par gramme.

Les compositions I et J selon l'invention manifestent une activité enzymatique nettement plus stable au bout de quatre jours dans le cas de la protéase et de l'amylase comparativement à la composition H qui ne contient pas de bore, et par conséquent, perd à peu près la moitié de son activité amylolytique initiale et environ le tiers de son activité protéolytique initiale pendant la période de quatre jours.

Les trois compositions sont des solutions limpides à une seule phase qui restent physiquement stables au bout de six mois de stockage.

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

1 - Composition stabilisée, aqueuse, avec adjuvant, limpide, à une seule phase, liquide et contenant une ou plusieurs enzymes, caractérisée en ce qu'elle comprend :

5 (a) environ 8 à 20 % en poids d'un ou plusieurs composés détergents anioniques surfactifs ;

(b) environ 5 à 25 % en poids d'un sel adjuvant de détergence hydrosoluble, non phosphaté ;

(c) une quantité efficace d'une enzyme ou d'un
10 mélange d'enzymes choisies dans le groupe comprenant les protéases et alpha-amylases alcalines ;

(d) un système de stabilisation des enzymes contenant, sur la base du poids de la composition détergente,

15 (i) environ 12 à 25 % de propylène-glycol et (ii) environ 1 à 5 % d'un composé de bore choisi dans le groupe comprenant l'acide borique, l'oxyde borique et les borates de métaux alcalins ; et

(e) environ 25 à 75 % en poids d'eau.

20 2 - Composition détergente selon la revendication 1, caractérisée en ce que le sel adjuvant de détergence est le citrate de sodium.

3 - Composition détergente selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit sel adjuvant de détergence est le nitrilotriacétate de sodium.

25 4 - Composition détergente selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle est sensiblement exempte d'adjuvant de détergence du type phosphate.

30 5 - Composition détergente selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient environ 15 à 20 % en poids de propylène-glycol et environ 1 à 3 % en poids dudit composé de bore.

6 - Composition détergente selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit composé de bore est le borax.

35 7 - Composition détergente selon la revendication

1, caractérisée en ce que ledit sel adjuvant de détergence est présent en une proportion d'environ 10 à 20 % en poids.

8 - Composition détergente selon la revendication 1, caractérisée en ce que le détergent anionique est un
5 mélange d'un (alkyle en C_{10} - C_{18})benzène-sulfonate et d'un alcool-sulfate en C_{10} - C_{18} polyéthoxylé.

9 - Procédé de lavage, caractérisé en ce qu'il consiste à mettre en contact les tissus tachés et/ou salis à lessiver avec une composition détergente liquide à une
10 seule phase, limpide, avec adjuvant, et contenant une ou plusieurs enzymes, comprenant (a) environ 8 à 20 % en poids d'un ou plusieurs composés détergents anioniques tensio-actifs ; (b) environ 5 à 25 % en poids d'un sel adjuvant de détergence sans phosphate et hydrosoluble ;
15 (c) une quantité efficace d'une enzyme ou d'un mélange d'enzymes choisies dans le groupe comprenant les protéases et alpha-amylases alcalines ; (d) un système de stabilisation des enzymes contenant, sur la base du poids de la composition détergente, (i) environ 12 à 25 % de propylène-glycol et (ii) environ 1 à 5 % d'un composé de bore
20 choisi dans le groupe comprenant l'acide borique, l'oxyde borique et les borates de métaux alcalins ; et (e) environ 25 à 75 % en poids d'eau.

10 - Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le sel adjuvant de détergence est le citrate de sodium.
25

11 - Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le sel adjuvant de détergence est le nitrilotriacétate de sodium.

12 - Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la composition détergente est sensiblement exempte de sel adjuvant de détergence du type phosphate.
30

13 - Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la composition détergente contient environ
35 15 à 20 % en poids de propylène-glycol et environ 1 à 3 % en poids de borax.

14 - Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que ladite composition détergente contient environ 10 à 20 % d'un sel adjuvant de détergence du type non phosphaté.

5 15 - Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la composition détergente contient un mélange de (alkyle en C₁₀-C₁₈)benzène-sulfonate et d'un alcool-sulfate en C₁₀-C₁₈ polyéthoxylé.