(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication : **0 338 921 B1**

(12) # FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication du fascicule du brevet : **24.06.92 Bulletin 92/26**

(51) Int. Cl.[5] : **C11D 3/39,** D06L 3/00

(21) Numéro de dépôt : **89401084.2**

(22) Date de dépôt : **19.04.89**

(54) **Lessives aqueuses blanchissantes stables au stockage et procédé de lavage.**

(30) Priorité : **22.04.88 FR 8805335**

(43) Date de publication de la demande : **25.10.89 Bulletin 89/43**

(45) Mention de la délivrance du brevet : **24.06.92 Bulletin 92/26**

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

(56) Documents cités :
FR-A- 1 320 243
FR-A- 2 140 822
GB-A- 943 271

(73) Titulaire : **L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE**
75, Quai d'Orsay
F-75321 Paris Cédex 07 (FR)

(72) Inventeur : **Carron, Henry**
50, avenue Jean Jaurès
F-93500 Pantin (FR)
Inventeur : **Jourdan-Laforte, Eric**
91, rue Michel-Ange
F-75016 Paris (FR)

(74) Mandataire : **Vesin, Jacques et al**
L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE 75, quai d'Orsay
F-75321 Paris Cédex 07 (FR)

Il est rappelé que : Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

EP 0 338 921 B1

Description

La présente invention concerne les lessives liquides et en particulier les lessives liquides à action blanchissante, stables au stockage.

Les détergents ménagers liquides sont de plus en plus utilisés à la place des lessives ménagères en poudre pour le lavage du linge, à la main ou en machine à laver.

Cette nouvelle approche des produits liquides de lavage a suscité de nombreuses recherches pour obtenir des compositions qui tentent de rivaliser au plan de l'efficacité avec les produits en poudre.

Ainsi, dès 1971, notamment dans le brevet FR. 2.140.822, la demanderesse a décrit des lessives liquides blanchissantes constituées par une base lessivielle et contenant un composé peroxydé tel que le perborate de sodium tétrahydraté ou le peroxyde d'hydrogène et un stabilisant, et dont le pH est compris entre 8 et 10.

La demande de brevet FR 2.552.124 a pour objet des formulations fluides détergentes à action blanchissante pour textiles stables au stockage contenant, à l'état anhydre, du peroxyde d'hydrogène et des ingrédients habituels des bains lessiviels autres que les persels et peroxyhydrates. Cette technique d'utilisation du peroxyde d'hydrogène en milieu anhydre ne semble pas encore avoir débouché industriellement. Les seules compositions actuellement commercialisées sont réalisées en milieux aqueux sans agent de blanchiment.

D'autres recherches, notamment entreprises par Unilever NV, selon la demande de brevet EP. 0.217.454 ont abouti à la proposition de composition liquide détergente non aqueuse contenant du perborate anhydre et un précurseur de blancheur. Le dit perborate anhydre est obtenu selon une technique de déshydratation relativement longue, avec un contrôle très rigoureux des températures, ce qui conduit à un prix de revient élevé de l'agent de blanchiment.

On connait par d'autres brevets, notamment, par la demande de brevet FR. 2.562.557, émanant de la Société Colgate-Palmolive, des compositions contenant tous les ingrédients habituels des lessives en poudre, ces compositions liquides étant non-aqueuses et les produits pulvérulents introduits dans ces compositions se trouvant sous forme ultra-fine obtenu par broyage très poussé. Ces compositions dont le prix de revient est élevé ne sont pas encore apparues sur le marché.

Il a été recherché des compositions de lessives liquides aqueuses et alcalines contenant un agent de blanchiment. La particularité de ces lessives perboratées réside dans le fait que l'agent de blanchiment source d'oxygène actif, spécialement choisi, est additionné de stabilisants qui permettent d'obtenir malgré l'alcalinité du milieu en phase aqueuse une très bonne stabilité du dit agent de blanchiment, en outre la composition contient un agent maintenant l'homogénéïté du mélange lessiviel.

Parmi les peroxydes et les perhydrates utilisés comme source d'oxygène actif, l'agent de blanchiment préféré est le perborate de sodium monohydraté. Le perborate tétrahydraté peut difficilement être utilisé car son emploi nécessite d'augmenter la viscosité du mélange lessiviel pour éviter la décantation et le déphasage. Le mélange lessiviel est dans ce cas trop visqueux pour s'écouler facilement de son contenant. Le percarbonate de sodium qui est un perhydrate communément fabriqué ne convient pas dans le domaine de l'invention en raison de son caractère peu stable en milieu aqueux. Certains stabilisants peuvent améliorer fortement sa stabilité mais les résultats obtenus sont insuffisants pour être exploités industriellement dans le cas des lessives liquides alcalines aqueuses.

En ce qui concerne l'agent de blanchiment il a été trouvé d'une manière surprenante que seul le perborate monohydrate convenait à l'obtention d'une lessive stable en teneur en oxygène actif, qui conservait son aspect homogène d'une manière permanente malgré la teneur élevée en eau.

Des compositions ont été réalisées avec différentes granulométries de perborate monohydraté depuis la qualité courante où la répartition granulométrique est comprise entre 800µm et 100µm jusqu'à des produits broyés dont 75 % des grains de perborate monohydraté sont inférieurs à 50µm.

Il a été observé que les granulométries les plus fines conduisaient à l'obtention de produits dont l'aspect était le plus lisse.

Avec le perborate de sodium tétrahydraté, à bilan global en eau identique, on constate qu'il est impossible d'obtenir une composition dont l'aspect reste homogène. Il apparaît donc de manière surprenante que la préparation de lessive liquide conservant un aspect homogène n'est réalisable qu'avec du perborate de sodium monohydraté.

Le pourcentage pondéral de perborate de sodium monohydraté, dans les lessives liquides de l'invention, peut atteindre 20 %, et est de préférence compris entre 4 et 15 %, et plus particulièrement compris entre 6 et 12 %.

L'effet stabilisant est obtenu par addition au mélange lessiviel d'un silicate de magnésium synthétique Mg 3,5 SiO_2. Ce silicate de magnésium est préparé par addition de complexants organiques stables introduits au cours du processus de fabrication. Ce silicate de magnésium ainsi synthétisé est un produit défini où le magnésium échangeable du silicate de magnésium se présente sous forme de sel magnésien du ou des agents

complexants. Cette méthode de préparation rend le silicate de magnésium Mg 3,5 SiO_2 très résistant à l'utilisation, et lui confère d'excellentes propriétés quant à sa stabilisation des peroxydes ou perhydrates, ce produit est commercialisé sous la marque Sydex R.

Ce stabilisant est employé à des concentrations particulièrement favorables à des doses comprises entre 0,1 et 2,5 %. Ces pourcentages en poids sont calculés par rapport à la composition lessivielle.

En plus de l'action du silicate de magnésium, l'effet stabilisant est renforcé par l'addition à la composition lessivielle de pyrophosphate acide de sodium, qui agit comme tampon de pH en plus de ses propriétés stabilisantes. Le pyrophosphate acide de sodium est utilisé de préférence à des doses pondérales comprises entre 0,5 et 10 % par rapport à la composition lessivielle.

La présence d'un régulateur de viscosité fait partie intégrante des nouvelles compositions lessivielles, en vue du maintien de l'aspect initial homogène pendant plusieurs mois et afin d'éviter toute sédimentation ou apparition de phases distinctes.

Les copolymères convenant comme régulateur de viscosité, sont en particulier les copolymères de polyéthylèneglycol-dialkyléther, dont le reste alkyle peut être une chaîne linéaire ou ramifiée de 8 à 18 atomes de carbone. Le copolymère est utilisé à des doses comprises entre 0,5 et 7,5 % en poids, de préférence 2 et 5 % par rapport à la composition lessivielle.

Il a été observé que la composition stabilisante constituée du couple silicate de magnésium Mg 3,5 SiO_2 + pyrophosphate acide de sodium participe avec le régulateur de viscosité, le polyéthylène glycol dialkyléther, à l'obtention de l'homogénéité permanente de la lessive.

Des compositions tests réalisées comme témoin sans le régulateur de viscosité ne conservent pas leur aspect homogène. De même, des compositions ne contenant ni silicate de magnésium Mg 3,5 SiO_2, ni pyrophosphate acide de sodium avec seulement le régulateur de viscosité perdent après quelques jours leur aspect homogène, une phase liquide transparente se formant au dessus d'une phase épaisse et opaque.

En plus des constituants de l'invention, la composition lessivielle aqueuse contient les éléments habituels :

– détergents non ioniques et anioniques neutralisés avec triéthanolamine ou soude par exemple pour obtenir un pH adéquat de l'ordre de 7 à 10 ;

– des adjuvants de détergence principalement pour capter les ions calcium et magnésium, on les considère comme agents anti-inscrustants comme phosphates, dérivés acryliques, citrates, etc...

– des agents fluidisants pour régler la viscosité de la lessive, comme par exemple l'alcool isopropylique pour fluidiser les tensio actifs non ioniques ;

– des agents anti-redéposants pour maintenir les salissures en suspension dans le bain de lavage comme par exemple la carboxyméthyl-cellulose ou la polyvinylpyrrolidone ;

– des azurants optiques ayant de l'affinité pour les fibres textiles pour augmenter la sensation visuelle de blancheur ;

– des enzymes, tels que les amylases, protéases et lipases, associés au stabilisants d'enzymes pour dégrader les taches protéiniques et amylacées ;

– des parfums et éventuellement des colorants.

Tous ces constituants sont bien connus des techniciens.

Les lessives liquides blanchissantes de l'invention permettent d'obtenir des résultats de lavage et de blanchiment très satisfaisants aux températures classiques de traitement de préférence comprises entre 40 et 90°C. Les durées des traitements de lavage sont classiques, de préférence comprises entre 10 et 60 minutes.

Il est donné ci-après des exemples d'applications qui illustrent l'invention à titre non limitatif.

Exemple n° 1

Composition n° 1	
Alcool gras éthoxylé - type laurique	5 %
- condensé avec 9 molécules d'oxyde d'éthylène	
Dodécylbenzène sulfonate de sodium	10,5 %
Carboxyméthylcellulose	1 %
Soude caustique	1,2 %
Pyrophosphate acide de sodium	4 %
Sydex R	1 %
Azurant optique (TINOPAL CBS - X R Ciba-Geigy)	0,2 %
Polyéthylène - glycol dialkyl éther	3,75 %
Perborate de sodium monohydraté (fines broyées)	10 %
Q.S. eau pour 100 % soit	63,35 %

Cette composition a un très bon comportement tant au point de vue fluidité et permanence de l'aspect du mélange que stabilité du perborate monohydraté utilisé.

Après 5 mois de stockage à température ambiante, environ 20 - 25°C, la teneur en perborate monohydraté n'a pas varié, elle était de 9,82 % le jour de la préparation et 9,77 % après 5 mois, c'est à dire un abaissement de 0,05 % de la teneur en perborate. Le pH en l'état est de 9,2 et après dilution au 1/5 de 9,77.

Le perborate monohydraté utilisé dans cette composition est une qualité fine broyée dont la granulométrie comporte 75 % de produit inférieur à 50µm.

Une composition analogue à celle de l'exemple 1 sans les copolymères de polyéthylène glycols - dialkyl éther a présenté rapidement un aspect non homogène caractérisé par l'apparition d'une phase liquide transparente au dessus d'une phase épaisse et opaque.

Exemple 2

Composition n° 2	
Alcool 16 - 18 de suif condensé avec 11 mol OE	10 %
Dodécylbenzène sulfonate de sodium	9 %
Carboxyméthylcellulose	1 %
Soude caustique	1,2 %
Pyrophosphate acide de sodium	4 %
Sydex R	1 %
Azurant optique (TINOPAL CBS - X R Ciba-Geigy)	0,2 %
Copolymère polyéthylène - glycol dialkyl éther	2,25 %
Perborate de sodium monohydraté (fines broyées)	10 %
Q.S. eau pour 100 % soit	61,35 %

Cette composition renforcée en tensio actif non ionique a un très bon comportement au stockage tant au point de vue aspect que teneur en oxygène actif. Le taux de perborate n'a pratiquement pas évolué en 3 mois, il est passé de 10,1 % à 9,85 % c'est-à-dire une perte de 0,25 %. Les techniciens connaissent dans le cas de produit en poudre des variations de cet ordre sans inconvénient.

Exemple n° 3 (comparatif)

Cette composition analogue à la composition n° 2 a été réalisée en utilisant du perborate de sodium tétrahydraté qualité fine en remplacement du perborate de sodium monohydraté qualité fine.

Composition n° 3.

Alcool 16 - 18 de suif condensé avec 11 mol OE	10 %
Dodécylbenzène sulfonate de sodium	9 %
Carboxyméthylcellulose	1 %
Soude caustique	1,2 %
Pyrophosphate acide de sodium	4 %
Sydex ^{R}	1 %
Azurant optique (TINOPAL CBS - X^{R} de Ciba - Geigy)	0,2 %
Polyéthylèneglycol dialkyl éther	2,25 %
Perborate de sodium tétrahydraté (qualité fine)	15 %
Q.S. eau pour 100 % soit	56,35 %

Après quelques jours de stockage cette composition, dont la teneur en oxygène actif est identique à celle de l'exemple 2, présentait un aspect non homogène caractérisé par une phase liquide transparente au dessus d'une phase épaisse et opaque.

Exemple n° 4

Composition n°4.

Alcool 16 - 18 de suif condensé avec 11 mol OE	10 %
Dodécylbenzène sulfonate de sodium	9 %
Carboxyméthylcellulose	1 %
Soude caustique	1,2 %
Pyrophosphate acide de sodium ($Na_2H_2P_2O_7$)	4 %
Sydex ^{R}	1 %
Tinopal CBS - X ^{R} (Ciba Geigy)	0,2 %
Polyéthylène glycol - dialkyl éther	2,25 %
Perborate de sodium monohydraté	10 %
Q.S. eau pour 100 % soit	61,35 %

Dans les compositions précédentes il a été utilisé une qualité de perborate monohydraté de granulométrie fine dont 75 % était inférieur à 50µm.

Dans la composition n° 4 le perborate de sodium monohydraté était de qualité standard c'est-à-dire d'une granulométrie comprise entre 100 et 800µm sans inconvénient pour la conservation de l'aspect homogène du produit pendant plusieurs mois.

La granulométrie du perborate n'a aucune influence sur sa stabilité dans le domaine des lessives liquides aqueuses alcalines dans le cadre de l'invention.

Exemple n° 5

Composition n° 5.	
Alcool gras éthoxylé, type laurique avec 9 mol d'OE.....	5 %
Alcool gras éthoxylé avec 7 mol d'OE (Synperonic A7 de ICI)....	5 %
Dodécylbenzene sulfonate de sodium.....	9 %
Carboxyméthylcellulose.....	1 %
Soude caustique.....	0,9 %
Pyrophosphate acide de sodium.....	4 %
Sydex R	1 %
Polyéthylène glycol didodécyl éther.....	3,15 %
Azurant optique - Tinapal CBS - X R - Ciba Geigy).....	0,2 %
Enzyme - Espérase 8,0 L R	0,8 %
Stabilisateur d'enzyme (Sel de calcium).....	0,2 %
Antimousse (Rhodorsil 412 R de Rhône - Poulenc).....	0,05 %
Perborate de sodium monohydraté.....	10 %
Eau QS pour 100 % soit.....	59,7 %

Cet exemple de composition a été réalisé avec du perborate de sodium monohydraté qualité fine dont la granulométrie se situe pour 75 % entre 125µ et 40µ.

Elle comporte également des enzymes, dans le cas présent de l'Espérase R 8,0 L sous forme liquide de NOVO INDUSTRI A/S. Ces enzymes ont été associées à un protecteur d'enzymes comme un sel de calcium par exemple chlorure de calcium ou chaux.

Cette composition comme les précédentes présente un aspect stable et homogène qui n'évolue pas en fonction de la durée du stockage.

Pour montrer l'efficacité des compositions de l'invention, des essais de lavages sur appareil Terg-O-tometer R ont été réalisés à 60°C pendant 40 minutes y compris la durée de montée à la température. L'efficacité a été déterminée comparativement à 2 lessives du commerce ne contenant pas d'agent de blanchiment par détermination de la blancheur de tissus tests.

L'effet de blanchiment sur les taches oxydables comme VIN, THE, CAFE est exprimé en % enlèvement moyen évalué d'après la formule

$$\frac{TL - TS}{TNS - TS} \times 100$$

dans laquelle

TS = réflectance tissu sali de VIN, de THE ou de CAFE

TNS = réflectance tissu blanc non sali

TL = réflectance tissu sali ayant subi le test de lavage

La réflectance de ces tissus étant évaluée sur photomètre ELREPHO R en filtre bleu de la gamme tristimulus.

L'effet de blanchiment à également été évalué sur du tissu blanchi introduit dans le lavage pour déterminer le degré de redéposition des salissures et l'effet d'azurage.

WF = Degré de redéposition des salissures - Cette évaluation est obtenue par la formule :

$$WF = 100 - \sqrt{(100 - TM)^2 + (FC)^2}$$

dans laquelle TM = ton moyen soit moyenne des réflectances X Y et Z (Ambre vert et bleu des filtres tristimulus) avec illuminant sans UV.

$(FC)^2$ = facteur de coloration. C'est-à-dire la somme des différences en valeur absolue entre TM et réflectances X Y Z.

WB = Effet d'azurage évalué d'après la formule de Mme BERGER : RY + 3 (RZ-RX) après détermination des

réflectantes RX, RY et RZ sous illuminant UV (lampe XENON sans filtre).

Le tableau suivant résume les résultats obtenus après lavage à 60°C.

COMPOSITION DE L'INVENTION	pH DU BAIN DE LAVAGE	BLANCHISSEMENT % ENLEVEMENT MOYEN SALISSURES VIN-THE-CAFE			DETERGENCE SALISSURE EMPA
			WF	WB	
EXEMPLE 2	9,5	53 %	86	142	33
EXEMPLE 4	9,4	52 %	85	142	30
EXEMPLE 5	9,4	55 %	87	149	31
TEMOINS LESSIVES DU COMMERCE SANS AGENT DE BLANCHIMENT					
LESSIVE A (CONTIENT DES PHOSPHATES)	8,6	39 %	84	140	30
LESSIVE B (SANS PHOSPHATE)	7,4	35 %	78	113	26

Les résultats obtenus montrent l'efficacité supérieure de blanchiment des compositions de l'invention comparativement aux lessives liquides A et B du commerce.

La composition de l'exemple 1 n'a pas été testée en raison de l'absence d'azurant optique pour éviter une comparaison inéquitable.

Revendications

1. Lessives liquides aqueuses blanchissantes stables en milieu alcalin, perboratées comportant un stabilisant, caractérisées en ce que le perborate de sodium contenu jusqu'à 20% en poids de la lessive est sous forme de perborate de sodium monohydraté, le stabilisant est un silicate de magnésium Mg 3,5 SiO_2 , et les lessives contiennent en outre un régulateur de viscosité et du pyrophosphate acid de sodium.

2. Lessives liquides aqueuses blanchissantes selon la revendication 1, caractérisées en ce que le régulateur de viscosité est constitué par les copolymères de polyéthylène glycol dialkyléther.

3. Lessives liquides aqueuses blanchissantes selon la revendication 1, caractérisées en ce que le perborate de sodium monhydraté est utilisé à des doses pondérales comprises entre 4 % et 15%.

4. Lessives liquides aqueuses blanchissantes selon une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisées en ce que le silicate de magnésium synthétique Mg 3,5 SiO_2 est utilisé à des doses pondérales comprises entre 0,1 % et 2,5 %.

5. Lessives liquides aqueuses blanchissantes selon une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisées en ce que le pyrophosphate acide de sodium est utilisé à des doses pondérales comprises entre 0,5 % et 10 %.

6. Lessives liquides aqueuses blanchissantes selon une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisées en ce que le régulateur de viscosité est un copolymère utilisé à des doses pondérales comprises entre 0,5 % et 7,5 %.

7. Procédé de lavage et de blanchiment en présence d'une lessive aqueuse liquide blanchissante selon une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la température est comprise entre 40 et 90°C.

Patentansprüche

1. Flüssige wäßrige, in alkalischem Milieu beständige, perborathaltige Bleich- und Waschmittel, die einen Stabilisator enthalten, **dadurch gekennzeichnet**, daß das bis zu 20 Gew.-% des Waschmittels enthaltene Natriumperborat in der Form von Natriumperboratmonohydrat vorliegt, der Stabilisator ein Magnesiumsilikat Mg 3,5 SiO_2 ist und die Waschmittel außerdem einen Viskositätsregulator und saures Natriumpyrophosphat enthalten.

2. Flüssige wäßrige Bleich- und Waschmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Viskositätsregulator aus den Copolymeren von Polyethylenglycoldialkylether besteht.

3. Flüssige wäßrige Bleich- und Waschmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Natriumperboratmonohydrat in Gewichtsmengen zwischen 4 % und 15 % benutzt wird.

4. Flüssige wäßrige Bleich- und Waschmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet,** daß das synthebsche Magnesiumsilikat Mg 3,5 SiO_2 in Gewichtsmengen zwischen 0,1 % und 2,5 % benutzt wird.

5. Flüssige wäßrige Bleich- und Waschmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß das saure Natriumpyrophosphat in Gewichtsmengen zwischen 0,5 % und 10 % benutzt wird.

6. Flüssige wäßrige Bleich- und Waschmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Viskositätsregulator ein in Gewichtsmengen zwischen 0,5 % und 7,5 % benutztes Copolymeres ist.

7. Wasch- und Bleichverfahren in Gegenwart eines wäßrigen flüssigen Bleich- und Waschmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Temperatur zwischen 40 und 90 °C liegt.

Claims

1. Aqueous liquid bleaching detergents stable in an alkaline medium, perborated and comprising a stabiliser, characterised in that the sodium perborate contained at up to 20% by weight of the detergent is in the form of monohydrated sodium perborate, the stabiliser is a magnesium silicate Mg 3,5 SiO_2, and the detergents further contain a viscosity regulator and sodium acid pyrophosphate.

2. Aqueous liquid bleaching detergents according to claim 1, characterised in that the viscosity regulator is formed by copolymers of polyethylene glycol dialkylether.

3. Aqueous liquid bleaching detergents according to claim 1, characterised in that the monohydrated sodium perborate is used in weight amounts of between 4% and 15%.

4. Aqueous liquid bleaching detergents according to any one of claims 1 to 3, characterised in that synthetic magnesium silicate Mg 3.5 SiO_2 is used in weight amounts of between 0.1% and 2.5%.

5. Aqueous liquid bleaching detergents according to any one of claims 1 to 4, characterised in that sodium acid pyrophosphate is used in weight amounts of between 0.5% and 10%.

6. Aqueous liquid bleaching detergents according to any one of claims 1 to 5, characterised in that the viscosity regulator is a copolymer used in weight amounts of between 0.5% and 7.5%.

7. Washing and bleaching process in the presence of an aqueous liquid bleaching detergent according to any one of claims 1 to 6, characterised in that the temperature is between 40 and 90°C.