(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 696 473**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **92 11831**

(51) Int Cl^5 : C 11 D 3/37

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt** : 06.10.92.

(30) **Priorité** :

(43) **Date de la mise à disposition du public de la demande :** 08.04.94 Bulletin 94/14.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire :** *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

(71) **Demandeur(s) :** *RHONE-POULENC CHIMIE* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** Ponce Arnaud et Tournilhac Florence.

(73) **Titulaire(s) :**

(74) **Mandataire :** Rhône-Poulenc Chimie Fabre Madeleine-France.

(54) Composition détergente incorporant un biopolymère polyimide hydrolysable en milieu lessiviel.

(57) L'invention concerne une composition détergente renfermant au moins un biopolymère polyimide ou un de ses dérivés caractérisé en ce que ce polymère présente une densité de charge COO^- supérieure à 5.10^{-4} mole/g et en ce qu'il est susceptible d'accroître cette densité de charge COO^- dans le bain lessiviel.

L'invention vise également les utilisations d'un biopolymère polyimide tel que défini précédemment dans des compositions détergentes en poudre.

FR 2 696 473 - A1

La présente invention a pour objet une composition détergente contenant un biopolymère polyimide susceptible d'engendrer par hydrolyse au sein d'un milieu lessiviel un "builder" polypeptidique au moins partiellement biodégradable et les applications dans le domaine de la détergence de ladite composition.

Par "builder" on entend désigner selon l'invention, tout constituant qui améliore les performances des agents de surface d'une composition détergente.

D'une manière générale, l'activité de ce "builder" au sein du milieu lessiviel se manifeste sous les aspects suivants :

- il assure l'enlèvement des ions indésirables, notamment alcalino-terreux (calcium, magnésium), par séquestration ou précipitation, pour prévenir la précipitation des tensio-actifs anioniques,
- il apporte une réserve d'alcalinité et de force ionique,
- il maintient en suspension les salissures extraites et
- il empêche les incrustations minérales du linge observées en cours de lavage.

Pendant très longtemps, les tripolyphosphates ont été les "builders" les plus fréquemment utilisés dans les compositions détergentes et les produits de lavage. Cependant, pour des impératifs écologiques, on leur cherche aujourd'hui des substituts.

A ce titre, les zéolithes et des copolymères d'acide acrylique et d'anhydride maléïque ont déjà été proposés.

Malheureusement, les zéolithes seules ne peuvent remplacer les tripolyphosphates; elles doivent être renforcées dans leur action par d'autres additifs.

Quant aux copolymères d'acide acrylique et d'anhydride maléïque (ou leurs sels alcalins ou d'ammonium), destinés plus particulièrement à un emploi comme inhibiteurs d'incrustation (brevet européen n° 25.551), ils présentent l'inconvénient de ne pas être biodégradables en milieu naturel.

Récemment, la Demanderesse a proposé une composition détergente présentant simultannément d'excellentes propriétés de détergence primaire et secondaire et une capacité à engendrer, par hydrolyse au sein d'un milieu lessiviel, un "builder" au moins partiellement biodégradable (Demande de brevet EP 92400875.8) .

Cette composition détergente se caractérise par l'emploi à titre de constituant d'un biopolymère polyimide présentant une densité de charge COO^- pouvant aller de 0 à 5 x 10^{-4} mole/g de polymère et susceptible d'acquérir dans le bain lessiviel une densité de charge COO^- au moins égale à 10^{-3} mole/g de polymère.

Aujourd'hui, la présente invention vise plus particulièrement des compositions détergentes dont l'un des constituants est au moins un biopolymère polyimide ou un de ses dérivés, caractérisé en ce que ce constituant présente une densité de charge COO^- supérieure à $5.\ 10^{-4}$ mole/g et en ce qu'il est susceptible d'accroître cette densité de charge COO^- dans le bain lessiviel.

La composition détergente, objet de la présente invention, conduit avantageusement, par hydrolyse au sein du bain lessiviel du biopolymère polyimide, à un builder au moins partiellement biodégradable.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la densité de charge COO^- initiale du biopolymère polyimide ou dérivé de celui-ci est inférieure ou égale à $2.\ 10^{-3}$ mole/g de polymère.

Par composition détergente, on désigne selon l'invention les lessives lave-linge, les lessives lave-vaisselle ou tout autre produit de lavage à usage ménager.

On entend par "bain lessiviel" ou "milieu lessiviel" la solution aqueuse de lessive (composition détergente) présente dans la machine à laver au cours des cycles de lavage ; la quantité de lessive présente est celle préconisée par le fabriquant ; celle-ci est généralement inférieure à 20g/litre ; le pH d'une telle solution est supérieur ou égal à 9.

A titre d'exemple de biopolymères polyimides dotés d'une densité de charge COO^- conforme à la présente invention et pouvant être mis en oeuvre, on peut citer les polyimides dérivés de la polycondensation d'aminodiacides, notamment de l'acide aspartique ou glutamique ou des précurseurs desdits aminodiacides ; ces polymères se dissolvent dans l'eau à pH basique avec formation de fonctions COO^- libres.

Ces polymères peuvent être aussi bien des homopolymères dérivés de l'acide aspartique ou glutamique, que des copolymères dérivés de l'acide aspartique et de l'acide glutamique en proportion quelconques, ou des copolymères dérivés de l'acide aspartique et/ou glutamique et d'aminoacides autres (par exemple jusqu'à 15% en poids, de préférence moins de 5% en poids, d'aminoacides autres).

Parmi les aminoacides copolymérisables, on peut citer la glycine, l'alanine, la valine, la leucine, l'isoleucine, la phénylalanine, la méthionine, le tryptophane, l'histidine, la proline, la lysine, l'arginine, la sérine, la thréonine, la cystéine...

Lesdits biopolymères polyimides ou leurs dérivés peuvent présenter une masse moléculaire moyenne en poids de l'ordre de 300 à 10^7 et généralement de l'ordre de 500 à 60.000.

Ceux-ci, comme les polyimides dérivés de l'acide aspartique ou glutamiques peuvent être préparés notamment par thermocondensation du ou desdits aminoacides en milieu sensiblement anhydre, comme décrit dans J.A.C.S., 80, 3361 (1958), J.Med.Chem. 16, 893 (1973), Polymer 23, 1237 (1982) ou dans le brevet américain n°3.052.655.

La densité de charge COO^-, requise selon l'invention, peut également être satisfaite en employant des biopolymères polyimides partiellement hydrolysés. Ces composés, encore désignés sous le terme dérivés de polyimides, sont notamment accessibles par ouverture contrôlée d'au moins un des cycles imides d'une chaîne polyimide primaire avec formation de carboxylates.

La quantité de biopolymère polyimide, entrant dans la composition détergente, faisant l'objet de l'invention, peut aller de 0,2 à 80% en poids et de préférence de 2 à 5% du poids de ladite composition détergente.

A coté du biopolymère polyimide ou dérivé de celui-ci, est présent, dans la composition détergente, un agent tensio-actif, en quantité pouvant aller de 2 à 50%, de préférence de 6 à 30%, du poids de ladite composition détergente.

Parmi les agents tensio-actifs entrant dans la composition détergente faisant l'objet de l'invention, on peut citer :

- les agents tensio-actifs anioniques du type savons et métaux alcalins (sels alcalins d'acides gras en C8 - C24), sulfonates alcalins (alcoylbenzène sulfonates en C_8 -C_{13}, alcoylsulfonates en C_{12} - C_{16}, alcools gras en C_6 - C_{16} oxyéthylénés et sulfatés, alkylphénols en C_8 - C_{13} oxyéthylénés et sulfatés), les sulfosuccinates alcalins (alcoylsulfosuccinates en C_{12} - C_{16})...

- les agents tensio-actifs non ioniques du type alcoylphénols en C_6 - C_{12} polyoxyéthylénés, alcools aliphatiques en C_8 - C_{22} oxyéthylénés, les copolymères bloc oxyde d'éthylène - oxyde de propylène, les amides carboxyliques éventuellement polyoxyéthylénées,

-les agents tensio-actifs amphotères du type alcoyldiméthylbétaïnes,

- les agents tensio-actifs cationiques du type chlorures ou bromures d'alkyltriméthylammonium, d'alkyldiméthylammonium.

Divers constituants peuvent en outre être présents dans la composition détergente de l'invention pour conduire à des lessives ou des produits de nettoyage en poudre.

Peuvent ainsi être en outre présents dans la composition détergente ci-dessus décrite :

-des "builders" du type :

. phosphates à raison de moins de 25% du poids total de formulation,

. zéolithes jusqu'à environ 40% du poids total de formulation,

. carbonate de sodium jusqu'à environ 80% du poids total de formulation,
. acide nitriloacétique jusqu'à environ 10% du poids total de formulation,
. acide citrique, acide tartrique jusqu'à environ 20% du poids total de formulation, la quantité totale de "builder" (polyimide précurseur de builder + autres builders) correspondant à environ 0,2 à 80%, de préférence de 20 à 45% du poids total de ladite composition détergente,

- des inhibiteurs de corrosion tels que les silicates jusqu'à environ 25% poids de total de ladite composition détergente,
- des agents de blanchiment du type perborates, chloroisocyanates, N, N', N' - tétraacétyléthylènediamine (TAED) jusqu'à environ 30% du poids total de ladite composition détergente,

-des agents anti-redéposition du type carboxyméthylcellulose, méthylcellulose en quantités pouvant aller jusqu'à environ 5% du poids total de ladite composition détergente,

-des agents anti-incrustation du type copolymères d'acide acrylique et d'anhydre maléïque en quantité pouvant jusqu'à 10% environ du poids total de ladite composition détergente,

-des charges du type sulfate de sodium pour les détergents en poudre en quantité pouvant aller jusqu'à 50% du poids total de ladite composition détergente.

La présente invention vise également les utilsations d'un biopolymère polyimide tel que défini auparavant, dans les compositions détergentes en poudre.

La composition détergente faisant l'objet de l'invention présente une bonne efficacité que ce soit en détergence primaire ou en détergence secondaire. En outre, l'incorporation d'un polyimide qui n'est hydrolysable qu'au sein d'un milieu lessiviel, garantie à la composition détergente une stabilité, au stockage, supérieure à celle d'une composition contenant directement le polypeptide biodégradable.

Les exemples et l'unique figure suivants sont donnés à titre indicatif et ne peuvent pas être considérés comme une limite du domaine et de l'esprit de l'invention.

La figure unique représente la variation du niveau d'un sédimentat de carbonate de calcium en fonction de la concentration en polymère.

EXEMPLE 1

Préparation d'un polysuccinimide de faible poids moléculaire

450g de maléate d'ammonium anhydre sont étalés sur un plateau inox rectangulaire sans bord sur une surface d'environ 95 cm^2. Le plateau est placé dans une étuve ventilée sans air THERMOSI SR 2000 ® et préchauffée à 230°C. Après deux heures de réaction, le taux d'extractible est évalué à 1,64% p/p. On récupère une poudre qui est un polysuccinimide (spectrométrie IR), dont la masse moléculaire moyenne en nombre Mn est égale à 900 (mesure de viscosité dans la NaOH 0,5 N).

EXEMPLE 2

Formulation d'une composition détergente lave-linge à partir du polysuccinimide de l'exemple 1.

A la poudre, préparée en exemple 1, sont introduits par mélange à sec différents additifs afin d'obtenir la composition détergente (lessive) suivante :

COMPOSITION DE LA LESSIVE	% EN POIDS
Alkylbenzène sulfonate linéaire	7,5
CEMUSOL LA 90 ® (acide laurique polyoxyéthylénée commercialisé per S.F.O.S)	4
Zéolithe 4 A	24
Silicate de Na ($SiO_2/Na_2O = 2$)	1,5
Carbonate de Na	10
TAED	2
Perborate de Na	15
Ethylénediamine tétracétique	0,1
Polysuccinimide ci-dessus préparé	3
Tiponal DMSX®	0,1
Tiponal SOP® (azurants commercialisés par CIBA-CEIGY)	0,1
Antimousse siliconé	0,2
Alcalaze	0,15
Savinaze (enzymes)	0,15
Sulfate de Na	qsp 100%

On appellera "lessive témoin" une lessive de composition ci-dessus mais ne contenant pas de polysuccinimide.

Les performances de cette lessive ont été testées et sont explicitées dans les exemples suivants.

EXEMPLE 3

Cet exemple met en évidence la capacité de séquestration des ions calcium du polysuccinimide de l'exemple 1 après hydrolyse in situ en acide polyaspartique en milieu basique.

La capacité de séquestration des ions calcium est mesurée à l'aide d'une électrode présentant une membrane sélective perméable aux ions calcium.

On trace d'abord une courbe d'étalonnage en mettant en oeuvre 100 ml d'une solution de chlorure de sodium à 3 g/l de pH 10,5 dans laquelle on ajoute des quantités d'ions calcium variant de 10^{-5} à 3 x 10^{-3} mole/l et on trace la courbe potentiel délivré par l'électrode en fonction de la concentration en ions Ca^{2+} libres.

On hydrolyse le polysuccinimide de l'exemple 1 par une solution de soude concentrée jusqu'à obtenir une solution à 20 % en poids de polyaspartate de sodium de pH = 10,5. La solution obtenue est appelée "hydrolysat".

On dilue cette solution jusqu'à obtenir 100 g de solution aqueuse à 10 g/l de polyaspartate de sodium; on ajuste le pH à 10,5 par une solution de soude concentrée. On ajoute 0,3 g de chlorure de sodium en poudre. Des ions calcium sont également introduits dans des quantités variant entre 10^{-5} à 3.10^{-3} moles/l et l'on trace la droite [Ca^{2+}] libre/[Ca^{2+}] fixé = f ([Ca^{2+}] libre)

A partir de cette droite on détermine :

- la constante de complexation des ions calcium, K, du polymère
- le nombre So de sites de complexation du polymère

définis par :

$$\frac{[Ca^{2+}]\ \text{libre}}{[Ca^{2+}]\ \text{fixé}} = \frac{1}{KSo} + \frac{1}{So}\,[Ca^{2+}]\ \text{libre}$$

Selon cette méthode d'évaluation, on constate que l'acide polyaspartique obtenu par hydrolyse du polysuccinimide de l'exemple 1 présente 2,6 x 10^{-3} site/g de polymère dont l'affinité est Log K = 3,6.

EXEMPLE 4

Cet exemple met en évidence la capacité du polysuccinimide de l'exemple 1 à disperser du carbonate de calcium, après hydrolyse in situ en acide aspartique en milieu basique.

Dans une éprouvette de 100 cm^3 (hauteur 26 cm; diamètre 3cm), 2 g de carbonate de calcium de précipitation sont dispersés dans 100 ml d'une solution aqueuse de pH 10,5 (NaOH) contenant 3 g/l de NaCl, 3 x 10^{-3} mole/l de $CaCl_2$ et l'hydrolysat à différentes concentrations.

On mesure le niveau du sédimentat en cm^3 au bout de 10 mn et on trace la courbe niveau de sédimentat en fonction de la concentration en ppm du polymère (exprimé en sec).

La courbe de la figure unique montre d'abord un phénomène de floculation (taux de couverture trop faible des particules par le polymère) puis restabilisation.

Cette capacité de stabilisation des particules minérales est particulièrement intéressante puisqu'il est connu que ces dernières sont à l'origine des phénomènes d'incrustation dûs aux dépots qui s'accumulent sur le coton.

EXEMPLE 5

Cet exemple met en évidence la capacité du polysuccinimide de l'exemple 1 à inhiber la cristallisation du carbonate de calcium, après hydrolyse in situ en acide polyaspartique en milieu basique.

La propriété d'inhibition de cristallisation du carbonate de calcium de ce produit est mise en évidence en utilisant la méthode décrite par Z. AMJAD dans LANGMUIR 1987, 3, 224-228.

La mesure est réalisée dans une cellule fermée thermostatée à l'aide d'une solution sursaturée à 10^{-3} mole/l de bicarbonate de sodium et à 2 x 10^{-3} mole/l de chlorure de calcium (pH = 8,6), à laquelle on ajoute 5 g/l de carbonate de calcium de synthèse (surface spécifique = 80 m^2/g; diamètre théorique = 20 nm); on mesure la diminution de la vitesse de cristallisation du carbonate de calcium obtenue par addition de 500 ppm de l'hydrolysat (exprimé en sec) comme préparé dans l'exemple 3.

Les résultats sont les suivants :

	SANS POLYMERE	AVEC POLYMERE
Vitesse de cristallisation en mole/l.s.	5×10^{-7}	10^{-7}

EXEMPLE 6

Effets inhibiteurs d'incrustation

Cet effet a été mesuré après 20 lavages en l'absence de tissus salis sur les éprouvettes non salies suivantes :

. textiles coton Testfabric 405 (4)

. coton Krefeld 12A (8)

L'incrustation minérale est calculée à partir du taux de cendres (en % par rapport au poids total du coton) des tissus lavés, séchés et brulés à 950°C pendant 3 heures.

L'effet inhibiteur d'incrustation est apprécié par le rapport taux de cendres avec additifs/taux de cendres sans additifs qui figure sous la lettre T dans le tableau I ci-après.

	TAUX DE CENDRES %		
TISSU	**LESSIVE TEMOIN**	**LESSIVE DE L'EXEMPLE 2**	**T**
(4)	3,7 %	1,9 %	52 %
(8)	4,1 %	2,5 %	60 %

TABLEAU I

REVENDICATIONS

1) Composition détergente dont l'un des constituants est au moins un biopolymère polyimide ou un de ses dérivés, caractérisé en ce que ce constituant présente une densité de charge COO^- supérieure à $5.\ 10^{-4}$ mole/g de polymère et en ce qu'il est susceptible d'accroître cette densité de charge COO^- dans le bain lessiviel.

2) Composition détergente selon la revendication 1 caractérisée en ce que ledit biopolymère polyimide présente une densité de charge initiale inférieure ou égale à $2.\ 10^{-3}$ mole/g de polymère.

3) Composition détergente selon la revendication 1 ou 2 caractérisée en ce que ledit biopolymère polyimide dérive de la polycondensation d'aminodiacides ou de précurseurs desdits aminodiacides.

4) Composition détergente selon la revendication 1, 2 ou 3 caractérisée en ce que ledit biopolymère polyimide dérive de la polycondensation de l'acide aspartique et/ou de l'acide glutamique ou des précurseurs dudits ou desdits acide(s).

5) Composition détergente selon l'une des revendications 1à 4 caractérisée en ce que ledit biopolymère polyimide est partiellement hydrolysé.

6) Composition détergente selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisée en ce que ledit biopolymère polyimide présente une masse moléculaire moyenne en poids de l'ordre de 300 à 10^7.

7) Composition détergente selon la revendication 6 caractérisée en ce que ledit biopolymère polyimide présente une masse moléculaire moyenne en poids de l'ordre de 500 à 60. 000.

8) Composition détergente selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 caractérisée en ce que ledit biopolymère polyimide représente de 0,2 à 80 % du poids de ladite composition détergente.

9) Composition détergente selon la revendication 8 caractérisée en ce que ledit biopolymère polyimide représente de 2 à 5 % du poids de ladite composition détergente.

10) Composition détergente selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 caractérisée en ce qu'un agent tensio-actif est présent en quantité allant de 2 à 50 % du poids de ladite composition.

11) Utilisation, dans les compositions détergentes en poudre, d'un biopolymère polyimide ou d'un de ses dérivés, présentant une densité de charge COO^- supérieure à 5.10^{-4} mole/g de polymère et susceptible d' accroître dans un milieu lessiviel sa densité de charge COO^-, comme substance génératrice en milieu lessiviel d'un composant "builder" polypeptidique au moins partiellement biodégradable.

12) Utilisation selon la revendication 11 caractérisée en ce que ledit biopolymère polyimide dérive de la polycondensation d'aminoacides ou des précurseurs desdits aminodiacides.

13) Utilisation selon la revendication 12 ou 11 caractérisée en ce que ledit biopolymère polyimide dérive de la polycondensation de l'acide aspartique et/ou de l'acide glutamique ou des précurseurs dudit ou desdits acide(s).

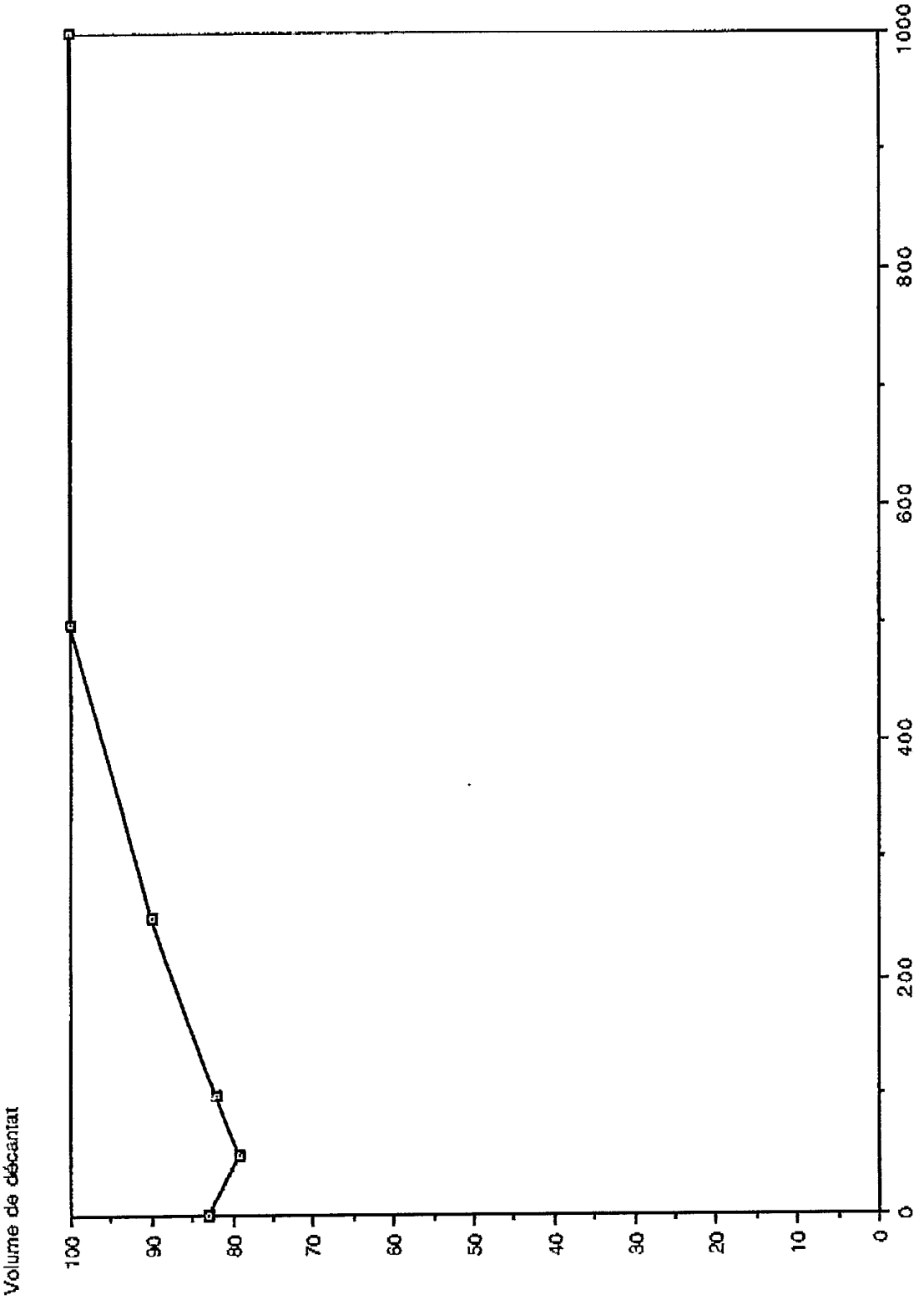
14) Utilisation selon l'une des revendications 11 à 13 caractérisé en ce que le polyimide est en outre partiellement hydrolysé.

15) Utilisation selon l'une des revendications 11 à 14 caractérisée en ce que ledit biopolymère polyimide présente une masse moléculaire moyenne en poids de l'ordre de 300 à 10^7.

16) Utilisation selon la revendication 15 caractérisée en ce que ledit biopolymère polyimide présente une masse moléculaire moyenne en poids de l'ordre de 500 à 60. 000.

17) Utilisation selon l'une des revendications 11 à 16 caractérisée en ce que ledit biopolymère polyimide est présent en quantité allant de 0,2 à 80 % du poids de ladite composition détergente en poudre.

Figure UNIQUE



REPUBLIQUE FRANÇAISE

25 JUIN 1993

2696473

N° d'enregistrement national

INSTITUT NATIONAL de la PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

FR 9211831
FA 477294

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendications concernées de la demande examinée
Y	EP-A-0 454 126 (MONTEDIPE S.R.L) * le document en entier * ---	1-17
Y	GB-A-1 200 115 (HENKEL & CIE GMBH) * page 1, ligne 47 - ligne 62 * * page 2, ligne 49 - ligne 53 * * revendications * ---	1-17
Y	DE-A-1 806 502 (HENKEL & CIE GMBH) * revendications * ---	1
Y	EP-A-0 256 366 (BAYER AG) * colonne 2, ligne 48 - ligne 53 * * revendication 8 * ---	1
Y	WO-A-8 703 891 (BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE) * page 15, ligne 15 - ligne 22 * * revendications 1-6 * ---	1
A	FR-A-2 158 291 (KYOWA HAKKO KOGYO CO LTD) * page 8, ligne 22 - ligne 24 * * revendications 10,15 * ---	1-17
A	DE-A-3 724 460 (LION CORP.) * revendications 1,3 * -----	1-17

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)

C11D

Date d'achèvement de la recherche: 25 MAI 1993

Examinateur: PELLI-WABLAT B.

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 03.82 (P0413)

1