

(12)

**FASCICULE DE BREVET EUROPÉEN**

(45) Date de publication du fascicule du brevet :  
**21.03.84**

(51) Int. Cl.<sup>3</sup> : **C 11 D 3/36, C 11 D 1/34,**  
**C 23 G 1/06**

(21) Numéro de dépôt : **80401401.7**

(22) Date de dépôt : **03.10.80**

(54) **Procédé de nettoyage de véhicules et composition mise en oeuvre.**

(30) Priorité : **04.10.79 FR 7924774**

(43) Date de publication de la demande :  
**15.04.81 Bulletin 81/15**

(45) Mention de la délivrance du brevet :  
**21.03.84 Bulletin 84/12**

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

(56) Documents cités :  
**DE-B- 1 227 178**  
**FR-A- 1 567 377**  
**FR-A- 2 014 864**  
**GB-A- 2 000 802**  
**Le dossier contient des informations techniques pré-**  
**sentées postérieurement au dépôt de la demande et**  
**ne figurant pas dans le présent fascicule.**

(73) Titulaire : **COMPAGNIE FRANCAISE DE PRODUITS**  
**INDUSTRIELS**  
**28, Boulevard Camélinat**  
**F-92233 Gennevilliers (FR)**

(72) Inventeur : **Schapira, Joseph**  
**32, rue Miollis**  
**F-75015 Paris (FR)**  
Inventeur : **Ken, Victor**  
**1 bis, Avenue Centrale**  
**F-92700 Colombes (FR)**  
Inventeur : **Hillaire, Patrick**  
**59, Avenue du Mantois**  
**F-78200 Mantes La Ville (FR)**  
Inventeur : **Erkiet, Alain**  
**3, Chemin de Soisy/Margency**  
**F-95230 Soisy S/Montmorency (FR)**

(74) Mandataire : **Koch, Gustave**  
**Cabinet PLASSERAUD 84, rue d'Amsterdam**  
**F-75009 Paris (FR)**

**EP 0 027 083 B1**

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).

## Procédé de nettoyage de véhicules et composition mise en œuvre

L'invention a pour objet un procédé de nettoyage de véhicules du genre des wagons de chemin de fer, autobus et camions.

Elle vise également, en tant que produit industriel, la composition mise en œuvre dans le cadre du procédé.

- 5 Le nettoyage des véhicules du genre en question comporte non seulement le lavage des vitres mais aussi celui des carrosseries dont il convient d'enlever, d'une part, les salissures de toute origine et notamment les particules métalliques provenant de l'abrasion des rails, des bandages de roues, des sabots de frein, des fils de contact, les salissures de silicate, les particules de graisse, d'huile et de noir de fumée, d'autre part, les traces d'oxyde, voire de rouille tant sur les parties métalliques que sur les peintures.

- 10 On a déjà proposé pour ce type de nettoyage, que ce soit par voie manuelle ou par jet avec brossage, d'avoir recours à des compositions à base d'acide oxalique. Ces compositions donnent toute satisfaction sur le plan de l'efficacité sauf en ce qui concerne les vitres sur lesquelles subsiste un voile après rinçage, mais sont dangereuses pour l'utilisateur et posent des problèmes de rejet.

- 15 On a également proposé d'utiliser des compositions à base d'esters mono- et di-alcoylphosphoriques à chaîne courte en  $C_1$  à  $C_3$ . Ces produits ne présentent pas tous les inconvénients des compositions à base d'acide oxalique mais ne sont pas d'une efficacité suffisante, cette efficacité étant appréciée par un ensemble d'aptitudes à l'élimination des salissures, à la désoxydation des parties rouillées, au nettoyage des vitres tant en opération manuelle que par jet suivi de brossage.

- 20 L'invention a donc pour but, surtout, de remédier à ces inconvénients et de fournir un procédé et une composition donnant satisfaction sur tous les plans.

- Or, la Société demanderesse a trouvé, à l'issue de ses recherches, que, de façon inattendue, la mise en œuvre simultanément à celle des susdits esters mono- et di-alcoyl-phosphoriques d'une quantité efficace d'acide alcanephosphonique permettait d'enregistrer des résultats comparables à ceux obtenus avec les compositions à base d'acide oxalique, sans présenter les inconvénients de celles-ci et sans laisser subsister sur les vitres un voile après rinçage. Ce résultat est très surprenant dans la mesure où il est supérieur à la somme des effets enregistrés avec les esters phosphoriques, d'une part, et les acides alcanephosphoniques, d'autre part, dont certains ont déjà été proposés pour être utilisés seuls pour les nettoyages visés par le procédé conforme à l'invention.

- 30 Il s'ensuit que l'invention a pour objet un procédé de nettoyage par opération manuelle ou par jet suivi de brossage des véhicules, mettant en œuvre en milieu acide, notamment à pH inférieur à 3, en présence d'un agent tensio-actif, de préférence non ionique ou anionique, notamment à la température ordinaire, une quantité efficace d'ester mono- ou dialcoyl-phosphorique en  $C_1$  à  $C_3$ , caractérisé par le fait qu'il met simultanément en œuvre une quantité efficace d'au moins un composé choisi parmi les acides alcanephosphoniques et leurs esters de formule :



- 45 dans laquelle  $R_1$  est un radical alcoyle en  $C_1$  à  $C_8$ , éventuellement substitué par au moins l'un des substituants du groupe comprenant les halogènes, le radical hydroxyle, d'autres groupements phosphoniques et les groupements amino de formule :

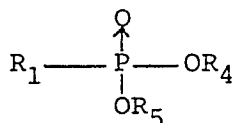


- 55 dans laquelle  $R_2$  et  $R_3$ , qui peuvent être identiques ou différents l'un de l'autre, représentent un atome d'hydrogène ou les significations de  $R_1$ , et  $R_4$  et  $R_5$ , qui sont identiques ou différents l'un de l'autre, représentent chacun un radical alcoyle court en  $C_1$  à  $C_4$  ou un atome d'hydrogène.

Les compositions de nettoyage visées par l'invention et mises en œuvre dans le cadre du susdit procédé comprennent, à l'état concentré, au sein d'une solution aqueuse acide notamment à pH inférieur à 3 :

- 60 — de 10 à 30 % en poids d'un ester phosphorique mono- ou dialcoylé en  $C_1$  à  $C_3$ ,  
— de 1 à 20 % en poids d'un agent tensio-actif, de préférence non ionique ou anionique, notamment de la série des alcoylarylsulfonates,

- éventuellement des agents séquestrants tels que l'acide citrique et des solvants tels que les alcools et polyols et sont caractérisées par le fait qu'elles comprennent en outre
- de 1 à 20 % en poids, de préférence de 2 à 10 % en poids, d'au moins un composé choisi parmi les acides alcanephosphoniques et leurs esters de formule :



dans laquelle R<sub>1</sub>, R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub> ont les significations susmentionnées.

Les compositions conformes à l'invention, prêtes à être mises en œuvre dans le cadre du susdit procédé, sont obtenues par dilution aqueuse à partir des concentrés susdéfinis, notamment dans une proportion de 1 à 5.

Les acides phosphoniques ayant donné de bons résultats dans le cadre des susdits procédé et compositions sont en particulier ceux du groupe comprenant :

- l'acide hydroxyméthylphosphonique
- l'acide hydroxypropylphosphonique
- l'acide chloroéthylphosphonique
- l'acide octylphosphonique
- l'acide éthyl- et butylphosphonique
- l'acide 1-hydroxyéthylidène-1,1-diphosphonique
- l'acide amino-tri (méthylène phosphonique).

L'invention pourra être encore mieux comprise à l'aide du complément de description qui suit. On a procédé à un ensemble d'essais comparatifs en ayant recours :

- à une composition à base d'acide oxalique,
- à une composition à base d'esters mono- ou dialcoylphosphoriques,
- à diverses compositions selon l'invention.

La composition diluée à base d'acide oxalique (essai N° 1) comprenait :

- 4 % en poids d'acide oxalique,
- 1,4 % d'un tensio-actif non ionique,
- 3 % de polyglycol,
- 1,1 % de tensio-actif anionique,
- 91,5 % d'eau.

La composition à base d'esters phosphoriques comprenait à l'état concentré (composition A) :

- 20 % en poids d'ester méthylique de l'acide phosphorique,
- 5 % d'agent tensio-actif constitué par un nonylphénol à 10 unités d'oxyde d'éthylène connu sous la marque « CEMUSOL NP 10 » (RHONE PROGIL),
- 5 % d'agent tensio-actif anionique connu sous la marque « HOSTAPUR SAS 60 » (HOECHST), du type alcanesulfonate de sodium,
- q.s.p. 100 % en poids d'eau.

Les compositions concentrées conformes à l'invention ont été obtenues à partir de la composition à base d'ester phosphorique venant d'être définie à laquelle on fait comprendre respectivement :

- 2 % en poids d'acide hydroxyméthylphosphonique (composition B)
- 5 % en poids d'acide hydroxyméthylphosphonique (composition C)
- 5 % en poids d'acide chloroéthylphosphonique (composition D)
- 5 % en poids d'acide amino-tri (méthylène phosphonique) (composition E)
- 10 % en poids d'acide amino-tri (méthylène phosphonique) (composition F).

Pour les essais comparatifs (II à VII), les compositions concentrées susdites A à F ont été respectivement diluées à raison de 1 à 5 avec de l'eau.

Toutes les compositions diluées ont été mises en œuvre de la manière suivante :

- enduction à la brosse des parties à nettoyer, le temps d'action chimique étant de 15 minutes,
- action mécanique de brossage pendant 10 minutes,
- rinçage à l'eau du robinet.

Les résultats (efficacité telle que définie plus haut, celle de la composition à l'acide oxalique étant prise égale à 100, et présence ou non d'un voile sur les vitres) sont réunis dans le tableau suivant :

5

10

15

20

N° de l'essai	Efficacité (%)	Présence d'un voile sur les vitres
I	100	voile léger
II	60	voile
III	90	restes de voile
IV	90-100	pas de voile
V	90	pas de voile
VI	90	restes de voile
VII	90-100	pas de voile

A l'examen de ces résultats, on constate que les performances des compositions conformes à l'invention sont comparables à celles enregistrées avec l'acide oxalique sans présenter les inconvénients de celui-ci.

On a mis en œuvre les compositions des essais I à VII en utilisant une machine automatique et après les avoir diluées une nouvelle fois dans une proportion de 1 à 6. La vitesse de défilement de la rame a été de 5 km/h et les résultats enregistrés se situent respectivement de la même manière que dans le cas de l'application non automatique susdéfinie.

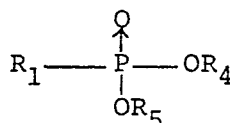
En suite de quoi et quel que soit le mode de réalisation adopté, on dispose ainsi d'un procédé et d'une composition de nettoyage de véhicules dont les caractéristiques résultent de ce qui précède et qui sont dépourvues des inconvénients inhérents aux procédés et compositions de l'art antérieur.

35

### Revendications

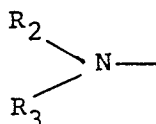
1. Procédé de nettoyage de véhicules, mettant en œuvre en milieu acide, notamment à pH inférieur à 3, en présence d'au moins un agent tensio-actif, de préférence non ionique ou anionique, notamment à la température ordinaire, une quantité efficace d'ester mono- ou dialcoylphosphorique en C<sub>1</sub> à C<sub>3</sub>, caractérisé par le fait qu'il met simultanément en œuvre une quantité efficace d'au moins un composé choisi parmi les acides alcanephosphoniques et leurs esters de formule :

45



dans laquelle R<sub>1</sub> est un radical alcoyle en C<sub>1</sub> à C<sub>8</sub>, éventuellement substitué par au moins l'un des substituants du groupe comprenant les halogènes, le radical hydroxyle, d'autres groupements phosphoniques et les groupements amino de formule :

55



dans laquelle R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub>, qui peuvent être identiques ou différents l'un de l'autre, représentent un atome d'hydrogène ou les significations de R<sub>1</sub>, et R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub>, qui sont identiques ou différents l'un de l'autre, représentent chacun un radical alcoyle court en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> ou un atome d'hydrogène.

2. Composition de nettoyage de véhicules, notamment mise en œuvre dans le cadre du procédé selon la revendication 1, comprenant, à l'état concentré, au sein d'une solution aqueuse acide notamment à pH inférieur à 3 :

- de 10 à 30 % en poids d'un ester phosphorique mono- ou dialcoylé en C<sub>1</sub> à C<sub>3</sub>,
  - de 1 à 20 % en poids d'un agent tensio-actif, de préférence non ionique ou anionique, notamment de la série des alcoylarylsulfonates,
  - éventuellement des agents séquestrants tels que l'acide citrique et des solvants tels que les
- 5 alcools et polyols, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre
- de 1 à 20 % en poids, de préférence de 2 à 10 % en poids, d'au moins un composé choisi parmi les acides alcanephosphoniques et leurs esters de formule :



- 15 dans laquelle R<sub>1</sub> est un radical alcoyle en C<sub>1</sub> à C<sub>8</sub>, éventuellement substitué par au moins l'un des substituants du groupe comprenant les halogènes, le radical hydroxyle, d'autres groupements phosphoniques et les groupements amino de formule :



- 25 dans laquelle R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub>, qui peuvent être identiques ou différents l'un de l'autre, représentent un atome d'hydrogène ou les significations de R<sub>1</sub>, et R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub>, qui sont identiques ou différents l'un de l'autre, représentent chacun un radical alcoyle court en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> ou un atome d'hydrogène.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que les acides alcanephosphoniques mis en œuvre sont choisis dans le groupe comprenant :

- 30
- l'acide hydroxyméthylphosphonique
  - l'acide hydroxypropylphosphonique
  - l'acide chloroéthylphosphonique
  - l'acide octylphosphonique
- 35
- l'acide éthyl- et butylphosphonique
  - l'acide 1-hydroxyéthylidène-1,1-diphosphonique et
  - l'acide amino-tri (méthylène phosphonique).

4. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que l'acide alcanephosphonique est
- 40 choisi dans le groupe comprenant :

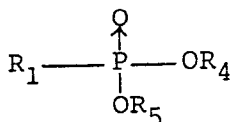
- 45
- l'acide hydroxyméthylphosphonique
  - l'acide hydroxypropylphosphonique
  - l'acide chloroéthylphosphonique
  - l'acide octylphosphonique
  - l'acide éthyl- et butylphosphonique
  - l'acide 1-hydroxyéthylidène-1,1-diphosphonique et
  - l'acide amino-tri (méthylène phosphonique).

50

### Claims

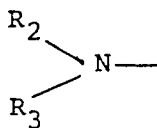
- 55 1. Process for cleaning vehicles, by putting into operation, in an acid medium, notably at a pH less than 3, in the presence of at least one surface-active agent, preferably non-ionic or anionic, notably at ordinary temperature, an effective quantity of a mono- or dialkylphosphoric ester the alkyl group or groups of which each contain from one to three carbon atoms, characterized by the fact that simultaneously an effective quantity of at least one compound chosen from the alkanephosphonic acids and their esters with the formula :

60



65

in which  $R_1$  is an alkyl radical containing from one to eight carbon atoms, possibly substituted by at least one of the substituents of the group containing the halogens, the hydroxyl radical, other phosphonic groups and amino groups with the formula :



in which each of  $R_2$  and  $R_3$ , which can be identical or different from one another, represents a hydrogen atom or the significances of  $R_1$ , and each of  $R_4$  and  $R_5$ , which are identical or different from one another, represents a lower alkyl radical containing from one to four carbon atoms, or a hydrogen atom, is put into operation.

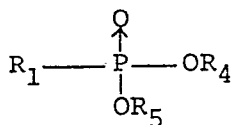
2. Composition for cleaning vehicles, notably put into operation within the scope of the process according to Claim 1, containing, in concentrated form, in an aqueous acid solution notably at a pH less than 3 :

— from 10 to 30 % by weight of a mono- or dialkylphosphoric ester, the alkyl group or groups of which contain from one to three carbon atoms,

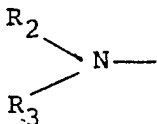
— from 1 to 20 % by weight of a surface-active agent, preferably non-ionic or anionic, notably from the alkylarylsulphonate series,

— possibly sequestering agents such as citric acid and solvents such as alcohols and polyols, characterized by the fact that they contain in addition

— from 1 to 20 % by weight, preferably from 2 to 10 % by weight, of at least one compound chosen from the alkanephosphonic acids and their esters with the formula :



in which  $R_1$  is an alkyl radical containing from one to eight carbon atoms, possibly substituted by at least one of the substituents of the group containing the halogens, the hydroxyl radical, other phosphonic groups and amino groups with the formula :



in which each of  $R_2$  and  $R_3$ , which can be identical or different from one another, represents a hydrogen atom or the significances of  $R_1$ , and each of  $R_4$  and  $R_5$ , which are identical or different from one another represents a lower alkyl radical containing from one to four carbon atoms or a hydrogen atom.

3. Process according to Claim 1, characterized by the fact that the alkanephosphonic acids put into operation are chosen from the group containing :

- hydroxymethylphosphonic acid
- hydroxypropylphosphonic acid
- chloroethylphosphonic acid
- octylphosphonic acid
- ethyl- and butyl-phosphonic acid
- 1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid and
- amino-tri (methylene phosphonic) acid.

4. Composition according to Claim 2, characterized by the fact that the alkanephosphonic acid is chosen from the group containing :

- hydroxymethylphosphonic acid
- hydroxypropylphosphonic acid
- chloroethylphosphonic acid
- octylphosphonic acid

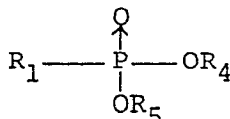
- ethyl- and butyl-phosphonic acid
- 1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid and
- amino-tri (methylene phosphonic) acid.

5

**Ansprüche**

1. Verfahren zum Reinigen von Fahrzeugen unter Einsatz einer wirksamen Menge eines Mono- oder Dialkylphosphorsäureesters mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen in saurem Milieu, insbesondere bei einem pH-Wert unterhalb von 3, in Gegenwart wenigstens eines oberflächenaktiven Mittels, vorzugsweise eines nichtionischen oder anionischen Mittels, insbesondere bei gewöhnlicher Temperatur, dadurch gekennzeichnet, daß man gleichzeitig eine wirksame Menge wenigstens einer Verbindung einsetzt, die unter den Alkylphosphonsäuren und deren Estern der Formel :

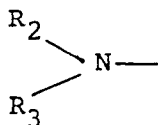
15



20

ausgewählt ist, worin  $\text{R}_1$  einen Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeutet, der gegebenenfalls durch wenigstens einen Substituenten aus der die Halogene, den Hydroxylrest, weitere Phosphongruppen und Aminogruppen der Formel :

25



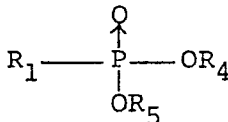
30

umfassenden Gruppe substituiert ist, worin  $\text{R}_2$  und  $\text{R}_3$ , die gleich oder voneinander verschieden sein können, ein Wasserstoffatom darstellen oder die Bedeutungen von  $\text{R}_1$  besitzen, und  $\text{R}_4$  und  $\text{R}_5$ , die gleich oder voneinander verschieden sind, jeweils einen kurzen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder ein Wasserstoffatom bedeuten.

2. Zusammensetzung zum Reinigen von Fahrzeugen, insbesondere im Rahmen des Verfahrens gemäß Anspruch 1 eingesetzt, enthaltend, im konzentrierten Zustand, in einer wässrigen sauren Lösung mit einem pH-Wert unterhalb von 3 :

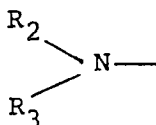
- 10 bis 30 Gew.-% eines Mono- oder Dialkylphosphorsäure-esters mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen,
- 1 bis 20 Gew.-% eines oberflächenaktiven Mittels, vorzugsweise eines nichtionischen oder eines anionischen Mittels, insbesondere aus der Reihe der Alkylarylsulfonate,
- gegebenenfalls sequestrierende Mittel wie Zitronensäure und Lösungsmittel wie Alkohole und Polyole, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich
- 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-%, wenigstens einer Verbindung enthält, die unter den Alkylphosphonsäuren und deren Estern der Formel :

50



ausgewählt ist, worin  $\text{R}_1$  einen Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen darstellt, der gegebenenfalls durch wenigstens einen Substituenten aus der die Halogene, den Hydroxylrest, weitere Phosphongruppen und die Aminogruppen der Formel :

60



umfassenden Gruppe substituiert ist, worin  $\text{R}_2$  und  $\text{R}_3$ , die gleich oder voneinander verschieden sein können, ein Wasserstoffatom darstellen oder die Bedeutung von  $\text{R}_1$  aufweisen, und  $\text{R}_4$  und  $\text{R}_5$ , die gleich oder voneinander verschieden sind, jeweils einen kurzen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder ein Wasserstoffatom bedeuten.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die eingesetzten Alkylphosphonsäuren aus der die Hydroxymethylphosphonsäure, Hydroxypropylphosphonsäure, Chloräthylphosphonsäure, Octylphosphonsäure, Äthyl- und Butylphosphonsäure, 1-Hydroxyäthyliden-1,1-diphosphonsäure und Amino-tri(methylenphosphonsäure) umfassenden Gruppe ausgewählt sind.

- 5 4. Zusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkylphosphonsäure aus der die Hydroxymethylphosphonsäure, Hydroxypropylphosphonsäure, Chloräthylphosphonsäure, Octylphosphonsäure, Äthyl- und Butylphosphonsäure, 1-Hydroxyäthyliden-1,1-diphosphonsäure und Amino-tri(methylenphosphonsäure) umfassenden Gruppe ausgewählt ist.