

Brevet N°

86992

du 9 septembre 1987

Titre délivré 2 MARS 1988

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG

52.690



Monsieur le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes
Service de la Propriété Intellectuelle
LUXEMBOURG

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

La société dite: COLGATE-PALMOLIVE COMPANY, 300 Park Avenue, (2)
NEW YORK, N.Y. 10022, Etats-Unis d'Amérique, représentée par
Monsieur Jacques de Muyser, agissant en qualité de mandataire (3)

dépose(nt) ce neuf septembre 1987 quatre-vingt sept (4)
à 15 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg:

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant:

~~"Compositions détergentes liquides non ioniques et non~~ (5)
~~aqueuses contenant un persel comme agent de blanchiment et~~
~~leurs procédés d'utilisation pour le nettoyage de tissus~~
~~salis."~~

2. la description en langue française de l'invention en trois exemplaires;

3. // planches de dessin, en trois exemplaires;

4. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg, le 9 septembre 1987;

5. la délégation de pouvoir, datée de New York le 29 juillet 1987;

6. le document d'ayant cause (autorisation);

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont): (6)

1. Guy BROZE, 32, rue Claskin, B-4330 GRACE-HOLLOGNE, Belgique
2. Danielle BASTIN, 14 rue de la Hayouille, B-4632 SOUMAGNE,
Belgique

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de (7)
brevet déposée(s) en (8) aux Etats-Unis d'Amérique

le (9) 9 septembre 1986

sous le N° (10) 905.210

au nom de (11) s inventeurs

élit(élisent) domicile pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg

35, boulevard Royal (12)

solicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes susmentionnées,
avec ajournement de cette délivrance à 6 mois. (13)

Le déposant / mandataire: (14)

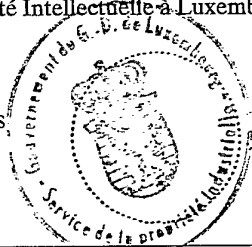
II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes,
Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du: 9 septembre 1987

à 15 heures

Pr. le Ministre de l'Économie et des Classes Moyennes,
p. d.

Le chef du service de la propriété intellectuelle,



A 68007

EXPLICATIONS RELATIVES AU FORMULAIRE DE DÉPÔT.

(1) s'il y a lieu "Demande de certificat d'addition au brevet principal. à la demande de brevet principal No du". (2) inscrire les nom, prénom, profession, adresse du demandeur, lorsque celui-ci est un particulier ou les dénomination sociale, forme juridique, adresse du siège social, lorsque le demandeur est une personne morale - (3) inscrire les nom, prénom, adresse du mandataire agréé, conseil en propriété industrielle, muni d'un pouvoir spécial, s'il y a lieu: "représenté par agissant en qualité de mandataire" - (4) date de dépôt en toutes lettres - (5) titre de l'invention - (6) inscrire les noms, prénoms, adresses des inventeurs ou l'indication "(voir) désignation séparée (suivra)", lorsque la désignation se fait ou se fera dans un document séparé, ou encore l'indication "ne pas mentionner", lorsque l'inventeur signe ou signera un document de non-mention à joindre à une désignation séparée présente ou future - (7) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité, brevet européen (CBE), protection internationale (PCT) - (8) Etat dans lequel le premier dépôt a été effectué ou, le cas échéant, Etats désignés dans la demande européenne ou internationale prioritaire - (9) date du premier dépôt - (10) numéro du premier dépôt complété, le cas échéant, par l'indication de l'office receveur CBE/PCT - (11) nom du titulaire du premier dépôt - (12) adresse du domicile effectif ou élu au Grand-Duché de Luxembourg - (13) 2, 6, 12 ou 18 mois - (14)

Brevet N°

86992

du 9 septembre 1987

Titre délivré

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG

52.690



Monsieur le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes
Service de la Propriété Intellectuelle
LUXEMBOURG

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

La société dite: COLGATE-PALMOLIVE COMPANY, 300 Park Avenue, NEW YORK, N.Y. 10022, Etats-Unis d'Amérique, représentée par Monsieur Jacques de Muyser, agissant en qualité de mandataire

dépose(nt) ce neuf septembre 1987 quatre-vingt sept

à 15 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg;

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant:

"Compositions détergentes liquides non ioniques et non aqueuses contenant un persel comme agent de blanchiment et leurs procédés d'utilisation pour le nettoyage de tissus salis."

2. la description en langue française de l'invention en trois exemplaires;

3. // planches de dessin, en trois exemplaires;

4. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg, le 9 septembre 1987;

5. la délégation de pouvoir, datée de New York le 29 juillet 1987;

6. le document d'ayant cause (autorisation);

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont):

1. Guy BROZE, 32, rue Claskin, B-4330 GRACE-HOLLOGNE, Belgique

2. Danielle BASTIN, 14 rue de la Hayouille, B-4632 SOUMAGNE, Belgique

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de

brevet déposée(s) en (8) aux Etats-Unis d'Amérique

le (9) 9 septembre 1986

sous le N° (10) 905.210

au nom de (11) s inventeurs

élit(élisent) domicile pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg

35, boulevard Royal

solicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes susmentionnées,

avec ajournement de cette délivrance à 6 mois.

Le déposant / mandataire:

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du: 9 septembre 1987

à 15 heures

Pr. le Ministre de l'Économie et des Classes Moyennes,

p. d.

Le chef du service de la propriété intellectuelle,



A 68007

EXPLICATIONS RELATIVES AU FORMULAIRE DE DÉPÔT.

(1) s'il y a lieu "Demande de certificat d'addition au brevet principal, à la demande de brevet principal No. du" - (2) inscrire les nom, prénom, profession, adresse du demandeur, lorsque celui-ci est un particulier ou les dénomination sociale, forme juridique, adresse du siège social, lorsque le demandeur est une personne morale - (3) inscrire les nom, prénom, adresse du mandataire agréé, conseil en propriété industrielle, muni d'un pouvoir spécial, s'il y a lieu: "représenté par agissant en qualité de mandataire" - (4) date de dépôt en toutes lettres - (5) titre de l'invention - (6) inscrire les noms, prénoms, adresses des inventeurs ou l'indication "(voir) désignation séparée (suivra)", lorsque la désignation se fait ou se fera dans un document séparé, ou encore l'indication "ne pas mentionner", lorsque l'inventeur signe ou signera un document de non-mention à joindre à une désignation séparée présente ou future - (7) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité, brevet européen (CBE), protection internationale (PCT) - (8) Etat dans lequel le premier dépôt a été effectué ou, le cas échéant, Etats désignés dans la demande européenne ou internationale prioritaire - (9) date du premier dépôt - (10) numéro du premier dépôt complété, le cas échéant, par l'indication de l'office récepteur CBE/PCT - (11) nom du titulaire du premier dépôt - (12) adresse du domicile effectif ou élu au Grand-Duché de Luxembourg - (13) 2, 6, 12 ou 18 mois - (14) signature du demandeur ou du mandataire agréé

C11D
Dag L

REVENTICATION DE LA PRIORITE

de la demande de brevet / ~~du modèle d'utilité~~

En Aux Etats-Unis d'Amérique

Du 9 septembre 1986 (No. 905.210)

Mémoire Descriptif

déposé à l'appui d'une demande de

BREVET D'INVENTION

au

Luxembourg

au nom de: COLGATE-PALMOLIVE COMPANY

NEW YORK, N.Y. 10022 (Etats-Unis d'Amérique)

pour: "Compositions détergentes liquides non ioniques et non aqueuses contenant un persel comme agent de blanchiment et leurs procédés d'utilisation pour le nettoyage de tissus salis."

COMPOSITIONS DETERGENTES LIQUIDES NON IONIQUES ET NON
AQUEUSES CONTENANT UN PERSEL COMME AGENT DE BLANCHI-
MENT ET LEURS PROCEDES D'UTILISATION POUR LE NETTOYAGE
DE TISSUS SALIS

La présente invention concerne des compositions
liquides non aqueuses pour le traitement des tissus.
L'invention concerne plus particulièrement des compo-
sitions détergentes liquides non ioniques pour le
5 lavage du linge, qui contiennent, comme agent de blan-
chiment, un persel minéral et, comme activateur de
l'agent de blanchiment, du cyanamide calcique, c'est-
à-dire du cyanamidure de calcium. Les compositions
sont stables à l'encontre d'une séparation de phases
10 et d'une gélification et sont aptes à être facilement
versées. Les compositions sont utilisées pour le net-
toyage des tissus salis.

Les compositions détergentes liquides non aqueu-
ses pour gros travaux de lavage du linge sont bien
15 connues dans l'art. Par exemple, des compositions de
ce type peuvent comprendre un surfactif non ionique
liquide dans lequel sont dispersées des particules
d'un adjuvant de détergence, comme le font connaître
par exemple les brevets des Etats Unis d'Amérique N°s
20 4 316 812, 3 630 929 et 4 264 466 et les brevets bri-
tanniques N°s 1 205 711, 1 270 040 et 1 600 981.

Les demandes de brevet français apparentées de la
Demanderesse sont les suivantes:

86 044 68 déposée le 27 Mars 1986, décrit une composition détergente liquide non ionique pour le lavage du linge, contenant un perborate comme agent de blanchiment, un activateur d'agent de blanchiment et du sulfate d'hydroxylamine comme stabilisant d'agent de blanchiment et, en particulier comme inhibiteur de catalase,

85 048 31 déposée le 29 Mars 1985, décrit une composition détergente liquide non aqueuse à base de surfactif non ionique, comprenant une suspension d'un sel adjuvant de détergence et contenant un surfactif non ionique à terminaison acide (par exemple le produit réactionnel d'un surfactif non ionique et d'anhydride succinique) pour améliorer la dispersibilité de la composition dans une machine à laver automatique.

85 19 510 déposée le 31 Décembre 1985, décrit une composition détergente liquide non aqueuse à base de surfactif non ionique, comprenant une suspension d'un sel adjuvant de détergence et contenant un éther monoalkylique d'alkylène-glycol comme agent de réglage de viscosité et anti-gélification, afin d'améliorer la dispersibilité de la composition dans une machine à laver automatique.

85 05 319 déposée le 9 Avril 1985, décrit une composition détergente liquide non aqueuse à base de surfactif non ionique, comprenant une suspension d'un sel adjuvant de détergence de type polyphosphate et contenant un ester alcanolique d'acide phosphorique pour améliorer la stabilité de la suspension à l'encontre d'une sédimentation à l'entreposage.

Ces demandes visent des compositions détergentes non ioniques liquides non aqueuses pour le lavage du linge.

Les détergents liquides sont souvent considérés comme plus commodes à employer que les produits secs

en poudre ou en particules et les consommateurs leur
 ont donc accordé une grande préférence. Ils sont
 faciles à doser, se dissolvent rapidement dans l'eau
 de lavage et peuvent être facilement appliqués en so-
 5 lutions ou dispersions concentrées sur des zones sa-
 lies de vêtement à laver, et ils n'engendrent pas de
 poussière et occupent habituellement moins de place
 à l'entreposage. En outre, il est possible d'incorpo-
 10 rer dans la formulation des détergents liquides des
 matières qui ne pourraient supporter les opérations
 de séchage sans dégradation, matières qu'il serait
 souvent souhaitable d'employer dans la fabrication de
 produits détergents en particules. Bien qu'ils jouis-
 sent de nombreux avantages par rapport aux produits
 15 solides en particules ou en unités discrètes, les dé-
 tergents liquides sont également souvent affectés de
 certains inconvénients inhérents auxquels on doit ob-
 vier pour obtenir des produits détergents acceptables
 au point de vue commercial. Ainsi, certains de ces
 20 produits se séparent à l'entreposage et d'autres se
 séparent au refroidissement et ne sont pas faciles à
 redisperser. Dans certains cas, la viscosité du pro-
 duit change et il devient soit trop épais pour être
 versé, soit fluide au point de ressembler à de l'eau.
 25 Certains produits limpides se troublent et d'autres
 se gélifient au repos.

La Demanderesse s'est intéressée à l'étude du
 comportement des systèmes de surfactifs liquides non
 ioniques contenant une matière particulaire en suspen-
 30 sion. Une attention particulière a été portée aux com-
 positions détergentes liquides non aqueuses pour le
 lavage du linge contenant un adjuvant de détergence et
 au problème de la sédimentation de l'adjuvant de dé-
 tergence et autres additifs de lavage du linge en sus-
 35 pension, ainsi qu'au problème de la gélification qui

est associé aux surfactifs non ioniques. Ces considérations exercent un impact, par exemple, sur la stabilité et la dispersibilité des produits et leur aptitude à être versés.

5 On sait que l'un des problèmes majeurs rencontrés avec les détergents liquides pour le lavage du linge contenant des adjuvants de détergence est celui de leur stabilité physique. Ce problème provient du fait que la densité des particules solides dispersées
10 dans le surfactif liquide non ionique est supérieur à la densité du surfactif liquide.

En conséquence, les particules dispersées ont tendance à se déposer. Deux solutions de base existent pour résoudre le problème de la sédimentation: augmen-
15 ter la viscosité du surfactif liquide non ionique et réduire la dimension des particules solides dispersées.

On sait que les suspensions peuvent être stabilisées à l'encontre d'une sédimentation par l'addition d'épaississants ou de dispersants minéraux ou organi-
20 ques, tels que par exemple des matières minérales à très grande surface spécifique, comme la silice finement divisée, les argiles, etc., des épaississants organiques tels que les éthers cellulosiques, les polymères acryliques et les polymères d'acrylamide, les
25 polyélectrolytes, etc. Cependant, de telles augmentations de la viscosité des suspensions sont naturellement limitées par la nécessité que la suspension liquide soit facile à verser et s'écoule facilement, même à basse température. En outre, ces additifs ne
30 contribuent pas à l'action nettoyante de la composition.

Le broyage destiné à réduire la dimension des particules offre les avantages suivants:

35 1. La surface spécifique des particules dispersées augmente et, par conséquent, le mouillage des

particules par le véhicule non aqueux (surfactif non ionique liquide) s'en trouve proportionnellement amélioré.

2. La distance moyenne entre les particules dispersées est réduite avec une augmentation proportionnelle de l'interaction entre particules. Chacun de ces effets contribue à augmenter la résistance à la gélification au repos et la limite d'écoulement de la suspension alors que, dans le même temps, le broyage diminue notablement la viscosité plastique.

La limite d'écoulement est définie comme étant la contrainte minimale nécessaire pour induire une déformation plastique (écoulement) de la suspension. Ainsi, en se représentant la suspension comme un réseau lâche de particules dispersées, si la contrainte appliquée est inférieure à la limite d'écoulement, la suspension se comporte comme un gel élastique et il ne se produit pas d'écoulement plastique. Dès que la limite d'écoulement est dépassée, le réseau se brise en certains points et l'échantillon commence à couler, mais avec une très grande viscosité apparente. Si la contrainte de cisaillement est assez supérieure à la limite d'écoulement, les particules sont partiellement défloculées par cisaillement et la viscosité apparente diminue. Enfin, si la contrainte de cisaillement est très supérieure à la limite d'écoulement, les particules dispersées sont totalement défloculées par cisaillement et la viscosité apparente est très basse comme s'il n'y avait pas d'interaction entre les particules.

Par conséquent, plus la limite d'écoulement de la suspension est élevée, plus la viscosité apparente à un faible taux de cisaillement est élevée et meilleure est la stabilité physique à l'encontre d'une sédimentation du produit.

Outre les problèmes posés par la sédimentation

ou la séparation de phases, les détergents liquides non aqueux pour le linge à base de surfactifs non ioniques liquides ont pour inconvénient que les surfactifs non ioniques ont tendance à se gélifier lorsqu'ils sont ajoutés à de l'eau froide. C'est là un problème qui revêt une importance particulièrement grande dans l'usage courant des machines à laver automatiques domestiques de type européen où l'utilisateur place la composition détergente de lavage du linge dans un dispositif distributeur (par exemple un tiroir distributeur) de la machine. Pendant le fonctionnement de la machine, le détergent contenu dans le distributeur est soumis à un courant d'eau froide pour être transféré dans la masse principale de la solution de lavage. Il advient notamment durant les mois d'hiver, lorsque la composition détergente et l'eau qui alimente le distributeur sont particulièrement froides, que la viscosité du détergent s'accroisse fortement et qu'il se forme un gel. Il en résulte qu'une partie de la composition n'est pas expulsée du distributeur pendant le fonctionnement de la machine, et qu'un dépôt de composition s'accumule au cours de cycles de lavage répétés, ce qui oblige finalement l'utilisateur à balayer le distributeur avec de l'eau chaude.

Le phénomène de gélification peut également constituer un problème chaque fois que l'on souhaite effectuer un lavage en utilisant de l'eau froide, comme cela peut être recommandé pour certains tissus synthétiques et délicats ou pour certains tissus qui peuvent rétrécir dans l'eau tiède ou chaude.

La tendance qu'ont les compositions détergentes concentrées à se prendre en gel pendant l'entreposage est aggravée par l'entreposage des compositions dans des locaux de stockage non chauffés, ou par le

transport des compositions pendant les mois d'hiver dans des véhicules de transport non chauffés.

Des solutions partielles au problème de la gélification des compositions aqueuses sensiblement exemptes d'adjuvants de détergence ont été proposées, et consistent par exemple en une dilution du surfactif non ionique liquide avec certains solvants régulant la viscosité et certains agents inhibant la gélification, tels que des alcanols inférieurs, par exemple l'acool éthylique (voir le brevet des E.U.A. N° 3 953 380), des formiates et adipates de métaux alcalins (voir le brevet des Etats Unis d'Amérique N° 4 368 147), l'hexylène-glycol, un polyéthylène-glycol, etc., et une modification et une optimisation de la structure du surfactif non ionique. Comme exemple de modification du surfactif non ionique, un résultat particulièrement heureux a été obtenu en acidifiant le groupe terminal du fragment hydroxylé de la molécule non ionique. Les avantages que procure l'introduction d'un acide carboxylique à l'extrémité de la molécule non ionique comprennent l'inhibition de la prise en gel à la dilution, l'abaissement du point de goutte du surfactif non ionique et la formation d'un surfactif anionique par neutralisation dans la li-
queur de lavage. L'optimisation de la structure non ionique a porté sur la longueur de chaîne du fragment hydrophobe-lipophile et sur le nombre et la constitution des motifs oxyde d'alkylène (par exemple oxyde d'éthylène) du fragment hydrophile. Par exemple, il a été constaté qu'un alcool gras en C₁₃ éthoxylé avec 8 moles d'oxyde d'éthylène ne présente qu'une tendance limitée à la formation de gel.

Il est souhaitable d'améliorer les propriétés de blanchiment et la stabilité et l'inhibition de la gélification des compositions liquides non aqueuses

de traitement du linge contenant un agent de blanchiment et un activateur d'agent de blanchiment.

5 Selon la présente invention, on prépare une composition détergente liquide non aqueuse, stable et très concentrée pour le lavage du linge, contenant un persel comme agent de blanchiment et du cyanamide calcique cyanamidure de calcium comme activateur d'agent de blanchiment. Un persel préféré comme agent de blanchiment est le perborate de sodium monohydraté.

10 Le cyanamide calcique, qui est l'activateur d'agent de blanchiment est utilisé pour remplacer les activateurs de blanchiment organiques couramment utilisés tels que la tétraacéthyl-éthylène-diamine (TAED), qui libèrent un acide nuisible à l'action détergente. Le cyanamide calcique agit comme un activateur envers le persel de blanchiment, il accroît l'alcalinité de la liqueur aqueuse de lavage et il améliore la détergence.

20 Le système constitué par le persel de blanchiment et le cyanamide calcique (activateur d'agent de blanchiment) de la présente invention peut être utilisé dans des compositions contenant des sels adjuvants de détergence du type phosphate et à faible teneur en phosphate.

25 Afin d'améliorer les caractéristiques de viscosité de la composition, on peut ajouter un surfactif non ionique à terminaison acide. Pour améliorer encore les caractéristiques de viscosité de la composition et ses propriétés de conservation à l'entreposage, on peut ajouter à la composition des agents améliorant la viscosité et antigélification tels que des éthers monoalkyliques d'alkylèneglycol et un agent anti-sédimentation tel qu'un ester alcanolique

30

35 d'acide phosphorique. Dans une forme préférée de réa-

lisation de l'invention, la composition détergente contient du perborate de sodium monohydraté comme agent de blanchiment, du cyanamide calcique comme activateur d'agent de blanchiment, un surfactif non ionique à terminaison acide, un éther monoalkylique d'alkylène-glycol et un ester alcanolique d'acide phosphorique comme agent stabilisant anti-gélification.

Les composés de blanchiment peroxygénés couramment utilisés, par exemple le perborate, le percarbonate, le perphosphate et le persulfate de sodium, peuvent être utilisés comme agent de blanchiment.

Dans une forme de réalisation de l'invention, les composants adjuvants de détergence de la composition peuvent être broyés jusqu'à une dimension particulaire inférieure à 100 micromètres, par exemple à moins de 40 micromètres et de préférence à moins de 10 micromètres pour améliorer encore la stabilité de la suspension des composants adjuvants de détergence dans le surfactif non ionique liquide détergent.

De plus, d'autres ingrédients peuvent être ajoutés à la composition, tels que des agents anti-incrustation, des agents séquestrants, des agents antimousse, des aviveurs optiques, des enzymes, des agents antiredéposition, un parfum et des colorants.

Par conséquent, sous l'un de ses aspects, la présente invention fournit une composition liquide pour gros travaux de lavage du linge, constituée d'une suspension d'un composé de blanchiment peroxygéné et d'un sel adjuvant de détergence, par exemple un sel adjuvant de détergence du type phosphate, dans un surfactif non ionique liquide, la composition contenant comme activateur d'agent de blanchiment une quantité efficace de cyanamide calcique.

Sous un autre aspect, l'invention fournit une

composition détergente liquide concentrée pour gros travaux de lavage du linge, qui a de bonnes propriétés de blanchiment à basse température, qui est stable, ne se sédimente pas à l'entreposage et ne se gélifie pas à l'entreposage et à l'emploi. Les compositions liquides de la présente invention sont faciles à verser faciles à doser et faciles à introduire dans la machine à laver, et se dispersent facilement dans l'eau.

Sous un autre aspect, l'invention fournit un procédé pour distribuer une composition détergente liquide non ionique de lavage du linge, dans et/ou avec de l'eau froide sans qu'il se produise de gélification. En particulier, il est fourni un procédé pour remplir un récipient avec une composition détergente liquide non aqueuse pour le lavage du linge dans laquelle le détergent est composé, de façon au moins prédominante, d'un agent tensio-actif non ionique liquide, et pour distribuer la composition en la faisant passer du récipient dans un bain aqueux de lavage, procédé dans lequel la distribution est effectuée en dirigeant un courant d'eau non chauffée sur la composition de telle manière que la composition soit entraînée par le courant d'eau jusque dans le bain de lavage.

L'utilisation du cyanamide calcique comme activateur d'agent de blanchiment dans la composition à la place des activateurs de blanchiment organiques couramment utilisés, comme par exemple TAED, procure de bonnes propriétés de blanchiment à basse température tout en augmentant l'alcalinité de la liqueur aqueuse de lavage, et augmente le pouvoir détergent de la composition.

Les compositions détergentes liquides non aqueuses concentrées à base de surfactif non ionique pour le lavage du linge selon la présente invention ont comme avantages d'être stables, de ne pas

se sédimenter à l'entreposage et de ne pas se gélifier à l'entreposage. Les compositions liquides sont faciles à verser, faciles à doser et faciles à introduire dans les machines à laver le linge et elles se dispersent facilement dans l'eau.

Un but de la présente invention est de fournir une composition détergente non ionique liquide non aqueuse stable pour gros travaux, contenant un persel comme agent de blanchiment et du cyanamide calcique comme activateur d'agent de blanchiment, au moins un agent de réglage de la viscosité et antigélification, un agent stabilisant anti-sédimentation et un sel adjuvant de détergence anionique du type phosphate en suspension dans un surfactif non ionique.

Un autre but de l'invention est de fournir des compositions liquides de traitement des tissus, qui ont de bonnes propriétés détergentes à basse température, un meilleur pouvoir détergent, et qui sont des suspensions de particules minérales insolubles dans un liquide non aqueux et sont stables à l'entreposage, faciles à verser et à disperser dans l'eau froide, tiède ou chaude.

Un autre but de l'invention est de formuler des compositions détergentes liquides non aqueuses à base de surfactif non ionique à forte teneur en adjuvants de détergence pour gros travaux de lavage du linge, qui peuvent être versées à toutes températures et qui peuvent être dispersées à maintes reprises à partir du dispositif distributeur de machines automatiques à laver le linge de type européen sans encrasser ni obstruer le distributeur même pendant les mois d'hiver.

Un but particulier de la présente invention est de fournir des compositions détergentes liquides non aqueuses non ioniques contenant un adjuvant de dé-

tergence pour gros travaux de lavage du linge sous forme de suspension stables et non gélifiantes qui contiennent un persel comme agent de blanchiment et une quantité efficace de cyanamide calcique comme activateur d'agent de blanchiment.

Ces buts ainsi que d'autres de l'invention se dégageront mieux de la description détaillée suivante de ses formes de réalisation préférée et sont atteints d'une façon générale en préparant une composition détergente comprenant un surfactif non ionique liquide non aqueux, un persel comme agent de blanchiment et un cyanamide calcique comme activateur d'agent de blanchiment, ladite composition comprenant des additifs minéraux ou organiques de traitement des tissus, par exemple des agents améliorant la viscosité et un ou plusieurs agents antigélification des agents anti-incrustation, des agents de réglage du pH, des agents antimousse, des aviveurs optiques, des enzymes, des agents antiredéposition, un parfum et des colorants.

Persels de Blanchiment

Les compositions détergentes non ioniques liquides non aqueuses pour le lavage du linge de la présente invention contiennent, à titre d'ingrédients essentiels de la composition, un persel comme agent de blanchiment et du cyanamide calcique comme activateur d'agent de blanchiment.

Les persels de blanchiment sont bien connus dans l'art; ils sont dispersés sous forme de solides dans le surfactif non ionique et ils sont facilement solubles au moment de l'addition de la composition détergente dans le bain aqueux de lavage. Les persels, ou agents de blanchiment oxygénés, sont des percomposés qui libèrent du peroxyde d'hydrogène en solution aqueuse. Des exemples préférés comprennent les perborates, percarbonates, perphosphates de sodium et de potassium,

et le monopersulfate de potassium. Les perborates, en particulier le perborate de sodium monohydraté, sont particulièrement préférés.

5 Le peroxyde d'hydrogène et ses précurseurs qui libèrent du peroxyde d'hydrogène sont de bons agents oxydants pour l'élimination des taches des vêtements, en particulier les taches de vin, thé, café, cacao, fruits, etc. On a constaté en général que le peroxyde d'hydrogène et ses précurseurs exercent une
10 action blanchissante rapide et plus efficace à une température relativement élevée, par exemple d'environ 80° à 100°C.

Afin de tirer profit des détergents efficaces à basse température et des cycles de lavage à basse
15 température qui sont maintenant couramment utilisés pour les tissus sensibles à la température, on utilise le persel ou l'agent de blanchiment peroxygéné en mélange avec un activateur d'agent de blanchiment.

On utilisait jusqu'à présent des activateurs
20 de blanchiment organiques, tels que la tétraacéthyléthylène-diamine (TAED). L'utilisation de tels activateurs de blanchiment organiques augmente l'acidité de la liqueur aqueuse de lavage et par conséquent affecte nuisiblement l'action détergente de la composition.
25

Le cyanamide calcique est utilisé comme activateur des persels de blanchiment. Le cyanamide calcique réagit dans la liqueur aqueuse de lavage avec le peroxyde d'hydrogène engendré par le persel de
30 blanchiment en produisant un fragment doué d'activité décolorante à basse température.

Le calcium du cyanamide calcique contenu dans la liqueur aqueuse de lavage augmente l'alcalinité de la liqueur de lavage et améliore le pouvoir détergent de la composition détergente. L'addition de cyan-
35

amide calcique comme activateur d'agent de blanchiment à la composition détergente peut abaisser la température d'action efficace des peroxydes de blanchiment à des valeurs aussi basses qu'environ 60°C.

5 Dans les compositions détergentes pour lesquelles on désire des températures de travail inférieures, on peut ajouter de petites quantités des activateurs d'agent de blanchiment couramment utilisés tels que TAED. Dans la forme de réalisation préférée de l'in-
10 vention, le cyanamide calcique est le seul activateur d'agent de blanchiment, ou le constituant majeur, c'est-à-dire qu'il représente plus de 50%, de l'activateur d'agent de blanchiment total utilisé dans la composition détergente.

15 Il ne faut que de petites quantités de cyanamide calcique comme activateur d'agent de blanchiment pour activer le composé peroxygéné de blanchiment. Par exemple, par rapport au poids total de la composition de surfactif liquide non ionique, des
20 proportions appropriées de cyanamide calcique se situent dans l'intervalle d'environ 1 à environ 15%, de préférence d'environ 1 à environ 8%, et mieux encore d'environ 2 à 6%.

L'activateur d'agent de blanchiment entre habituellement en interaction avec le composé peroxygéné pour former un peroxyacide de blanchiment dans l'eau de lavage. Il est préférable d'incorporer un
25 agent séquestrant de haut pouvoir complexant pour inhiber toute réaction indésirable entre ce peroxyacide et du peroxyde d'hydrogène dans la solution de lavage
30 en présence d'ions métalliques.

Des agents séquestrants convenant à cet effet comprennent les sels de sodium d'acide nitrilotriacétique (NTA), d'acide éthylènediaminetétraacétique
35 (EDTA), d'acide diéthylènetriaminepentaacétique

(DEPTA), d'acide diéthylènetriaminepentaméthylènephos-
phonique (DTPMP) vendu sous la marque commerciale
Dequest 2066, et d'acide éthylènediaminetétraméthyl-
lènephosphonique (EDITEMPA). Les agents séquestrants
5 peuvent être utilisés seuls ou en mélange.

Afin d'éviter une perte du perxoyde de blanchi-
ment, par exemple le perborate de sodium, par suite
d'une décomposition enzymatique, par exemple sous
l'effet d'une enzyme de type catalase, les composi-
10 tions peuvent contenir de plus un composé inhibiteur
d'enzyme, c'est-à-dire un composé capable d'inhiber
la décomposition enzymatique du peroxyde de blanchi-
ment. Des inhibiteurs appropriés sont décrits dans
le brevet des E.U.A. N° 3 606 990.

15 Comme composés inhibiteurs spécialement inté-
ressants, on peut mentionner le sulfate d'hydroxyla-
mine et d'autres sels hydrosolubles d'hydroxylamine.
Dans les compositions non aqueuses préférées de la
présente invention, des proportions appropriées de
20 sels d'hydroxylamine inhibiteurs peuvent être aussi
faibles qu'environ 0,01 à 0,4%. Cependant, en géné-
ral, des proportions appropriées d'inhibiteurs d'en-
zymes vont jusqu'à environ 15%, par exemple de 0,1 à
10%, par rapport au poids de la composition.

25 On peut également ajouter à la composition
des stabilisants, tels que par exemple un composé
organique acide de phosphore comportant un groupe
acide -POH, tel qu'un ester partiel d'acide phospho-
reux et d'un alcanol.

30 Les surfactifs non ioniques détergents peu-
vent être renforcés par des sels adjuvants de déter-
gence entièrement de type polyphosphate ou à faible
teneur en polyphosphates.

Surfactif Non Ionique Détergent

35 Les détergents organiques synthétiques non

ioniques mis en oeuvre dans la pratique de l'invention peuvent être n'importe lesquels d'une grande diversité de composés connus.

Comme cela est bien connu, les détergents organiques synthétiques non ioniques sont caractérisés par la présence d'un groupe organique hydrophobe et d'un groupe organique hydrophile et ils sont typiquement produits par la condensation d'un composé organique hydrophobe aliphatique ou alkyl-aromatique avec l'oxyde d'éthylène (de nature hydrophile). Pratiquement n'importe quel composé hydrophobe portant un groupe carboxy, hydroxy, amido ou amino avec un atome d'hydrogène labile fixé à l'azote peut être condensé avec l'oxyde d'éthylène ou avec son produit de polyhydratation, le polyéthylèneglycol, pour former un détergent non ionique. La longueur de la chaîne hydrophile de polyoxyéthylène peut être facilement ajustée pour parvenir au rapport souhaité entre les groupes hydrophobe et hydrophile. Des surfactifs non ioniques typiques appropriés sont ceux décrits dans les brevets des E.U.A. N° 4 316 812 et 3 630 929.

Généralement, les détergents non ioniques sont des composés lipophiles polyalcoxylés par des groupes alcoxy inférieurs, dans lesquels le rapport hydrophile-lipophile désiré est obtenu par addition d'un groupe poly(alcoxy inférieur) hydrophile à un fragment lipophile. Une classe préférée du détergent non ionique utilisé est celle des alcanols supérieurs polyalcoxylés par des groupes alcoxy inférieurs où l'alcanol a de 9 à 18 atomes de carbone et où le nombre de moles d'oxyde d'alkylène inférieur (à 2 ou 3 atomes de carbone) est de 3 à 12. Parmi ces matières, il est préférable d'employer celles dont l'alcanol supérieur est un alcool gras supérieur de 9 à 11 ou 12 à 15 atomes de carbone et qui contiennent 5 à 8

ou 5 à 9 groupes alcoxy inférieurs par mole. De préférence, le groupe alcoxy inférieur est le groupe éthoxy mais, dans certains cas, il peut être avantageusement mélangé avec le groupe propoxy qui, s'il est présent, ne constitue souvent qu'une proportion mineure (moins de 50%).

Des exemples représentatifs de tels composés sont ceux dont l'alcanol a de 12 à 15 atomes de carbone et qui contiennent environ 7 groupes oxyde d'éthylène par molécule, par exemple Néodol 25-7 et Néodol 23-6.5 qui sont des produits 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 second est un mélange correspondant où le nombre d'atomes de carbone de l'alcool gras supérieur est de 12 à 13 et le nombre de groupes oxyde d'éthylène présents est en moyenne d'environ 6,5. Les alcools supérieurs sont des alcools primaires.

D'autres exemples de tels détergents comprennent Tergitol 15-S-7 et Tergitol-15-S-9 qui sont tous deux des éthoxylats d'alcool linéaire secondaire fabriqués par Union Carbide Corp. Le premier est le produit d'éthoxylation mixte d'un alcanol linéaire secondaire de 11 à 15 atomes de carbone avec sept moles d'oxyde d'éthylène et le second est un produit similaire mais où neuf moles d'oxyde d'éthylène ont réagi.

Des surfactifs non ioniques de plus haut poids moléculaire sont également utiles dans la présente invention comme composant du détergent non ionique, tels que Neodol 45-11, qui sont des produits similaires de condensation d'oxyde d'éthylène sur des alcools gras supérieurs, l'alcool gras supérieur comptant 14 à 15 atomes de carbone et le nombre de groupes

oxyde d'éthylène étant environ de 11 par molécule. Ces produits sont également fabriqués par Shell Chemical Company.

5 D'autres surfactifs non ioniques utiles sont représentés par la classe des surfactifs non ioniques bien connus dans le commerce qui sont vendus sous la marque commerciale Plurafac. Les surfactifs de la série Plurafac sont les produits de réaction d'un alcool linéaire supérieur et d'un mélange d'oxydes
10 d'éthylène et de propylène, contenant une chaîne mixte d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène, terminée par un groupe hydroxyle. Des exemples en sont les produits (A) un alcool gras en C_{13} - C_{15} condensé avec 6 moles d'oxyde d'éthylène et 3 moles d'oxyde de propylène, (B) un alcool gras en C_{13} - C_{15} condensé avec
15 7 moles d'oxyde de propylène et 4 moles d'oxyde d'éthylène, (C) un alcool gras en C_{13} - C_{15} condensé avec 5 moles d'oxyde de propylène et 10 moles d'oxyde d'éthylène, et (D) un mélange à parts égales des produits (B) et (C).
20

Une autre classe de surfactifs non ioniques liquides est disponible dans le commerce auprès de la firme Shell Chemical Company, Inc. sous la marque commerciale Dobanol: Dobanol 91-5 est un alcool gras
25 en C_9 - C_{11} éthoxylé avec une moyenne de 5 moles d'oxyde d'éthylène et Dobanol 25-7 est un alcool gras en C_{12} - C_{15} éthoxylé avec une moyenne de 7 moles d'oxyde d'éthylène, par mole d'alcool gras .

Dans les alcanols supérieurs polyalcoylés par
30 des groupes alcoxy inférieurs préférés, pour obtenir le meilleur rapport entre les fragments hydrophile et lipophile, le nombre de groupes alcoxy inférieurs est habituellement de 40% à 100% du nombre d'atomes de carbone présents dans l'alcool supérieur, de préférence de 40 à 60% de ce nombre, et le détergent non
35 ionique contient de préférence au moins 50% de cet al-

canol supérieur polyalcoxylé préféré. Les alcanols de plus haut poids moléculaire et divers autres détergents et agents tensio-actifs normalement solides peuvent contribuer à la gélification du détergent liquide et, par conséquent, ils sont de préférence omis ou incorporés en quantités limitées dans les présentes compositions, bien qu'on puisse en employer des proportions mineures pour leurs propriétés nettoyantes etc. En ce qui concerne tant les détergents non ioniques préférés que ceux qui sont moins préférés, les groupes alkyle qui y sont présents sont généralement linéaires bien qu'un faible degré d'arborescence puisse être toléré, par exemple au niveau de l'atome de carbone contigu à l'atome de carbone terminal, ou éloigné de deux positions de l'atome de carbone terminal, de la chaîne droite et à l'opposé de la chaîne éthoxy, à condition que la longueur de cet embranchement alkylé ne dépasse pas trois atomes de carbone. Normalement, la proportion d'atomes de carbone dans une telle configuration ramifiée doit être mineure et rarement dépasser 20% du nombre total d'atomes de carbone du groupe alkyle. De même, bien que les groupes alkyle linéaires qui sont joints par l'atome de carbone terminal aux chaînes d'oxyde d'éthylène soient grandement préférés et soient considérés comme donnant la meilleure combinaison de détergence, de biodégradabilité et de caractéristiques de non-gélification, il peut apparaître dans la chaîne une jonction médiane ou secondaire à l'oxyde d'éthylène. Il n'y a normalement qu'une proportion mineure de tels groupes alkyle, généralement inférieure à 20%, mais cette proportion peut être plus grande, comme c'est le cas avec les Tergitols mentionnés. En outre, lorsque l'oxyde de propylène est présent dans la chaîne d'oxyde d'alkylène inférieur, il en constitue généralement moins de 20% et de préférence moins de 10%.

Si l'on utilise de plus grandes proportions que mentionnées ci-dessus d'alcanols dont l'alcoxylation n'est pas terminale, d'alcanols polyalcoxylés par des groupes alcoxy inférieurs contenant de l'oxyde de propylène et de détergent non ionique à moins bon rapport hydrophile-lipophile, et si l'on utilise d'autres détergents non ioniques à la place des surfactifs non ioniques préférés énumérés ici, le produit résultant peut ne pas avoir d'aussi bonnes propriétés de détergence, stabilité, viscosité et non-gélification que les compositions préférées, mais l'emploi des composés régulateurs de viscosité et antigélification de l'invention peut également améliorer les propriétés des produits détergents à base de tels surfactifs non ioniques. Dans certains cas, par exemple lorsqu'on utilise un alcanol supérieur polyalcoxylé de plus haut poids moléculaire, souvent pour son pouvoir détergent, sa proportion peut être réglée ou limitée selon les résultats d'essais de routine pour obtenir le pouvoir détergent désiré tandis que le produit reste encore non gélifiant et de viscosité désirée. On a d'ailleurs constaté qu'il n'est que rarement nécessaire de faire usage des surfactifs non ioniques de plus haut poids moléculaire pour leurs propriétés détergentes étant donné que les surfactifs non ioniques préférés décrits ici sont d'excellents détergents et permettent en outre de parvenir à la viscosité désirée du produit détergent liquide sans gélification à basses températures.

Une autre classe utile de surfactifs non ioniques est la série des produits "Surfactant T" disponibles auprès de la firme British Petroleum. Les surfactifs non ioniques Surfactant T sont obtenus par éthoxylation d'alcools gras secondaires en C_{13} avec une étroite distribution de teneurs en oxyde d'éthy-

lène. Surfactant T5 contient en moyenne 5 moles d'oxyde d'éthylène; Surfactant T7 contient en moyenne 7 moles d'oxyde d'éthylène; Surfactant T9 contient en moyenne 9 moles d'oxyde d'éthylène et Surfactant T12 contient en moyenne 12 moles d'oxyde d'éthylène par mole d'alcool gras secondaire en C_{13} .

Dans les compositions de la présente invention, les surfactifs non ioniques classiques préférés comprennent les alcools gras secondaires en $C_{13} - C_{15}$ avec des teneurs relativement étroites en oxyde d'éthylène, comprises dans la gamme d'environ 7 à 9 moles, et les alcools gras en $C_9 - C_{11}$ éthoxylés avec environ 5 à 6 moles d'oxyde d'éthylène.

Des mélanges de deux ou plusieurs des surfactifs non ioniques liquides peuvent être utilisés et dans certains cas on peut tirer des avantages de l'emploi de tels mélanges.

Surfactif Non Ionique à Terminaison Acide

Les propriétés relatives à la viscosité et à la gélification des compositions détergentes liquides peuvent être améliorées en incorporant dans la composition une quantité efficace d'un surfactif non ionique liquide à terminaison acide. Les surfactifs non ioniques à terminaison acide consistent en un surfactif non ionique qui a été modifié pour transformer un groupe hydroxyle libre de ce surfactif en un fragment comportant un groupe carboxyle libre, soit par exemple un ester ou un ester partiel d'un surfactif non ionique et d'un acide ou anhydride d'acide polycarboxylique.

Comme décrit dans la demande de Brevet FR-85 05 319 déposée le 9 Avril 1985, les surfactifs non ioniques modifiés par un groupe carboxyle libre, qui peuvent sommairement être caractérisés comme des acides polyéther-carboxyliques, agissent en abaissant

la température à laquelle le surfactif non ionique liquide forme un gel avec l'eau.

5 L'addition des surfactifs non ioniques à terminaison acide au surfactif non ionique liquide favorise l'aptitude de la composition à être distribuée c'est-à-dire son aptitude à être versée, et abaisse la température à laquelle les surfactifs non ioniques liquides forment un gel dans l'eau sans diminuer leur stabilité contre une sédimentation. Le surfactif
10 non ionique à terminaison acide réagit dans l'eau de la machine à laver avec l'alcalinité de la phase dispersée de sel adjuvant de détergence de la composition détergente et agit comme un surfactif anionique efficace.

15 Des exemples particuliers comprennent les hémiesters du produit surfactif non ionique (A) avec l'anhydride succinique, l'ester ou hémier-ester de Dobanol 25-7 avec l'anhydride succinique, et l'ester ou hémier-ester de Dobanol 91-5 avec l'anhydride succinique. A la place de l'anhydride succinique, d'autres
20 anhydrides ou acides polycarboxyliques peuvent être utilisés, par exemple l'acide maléique, l'anhydride d'acide maléique, l'acide glutarique, l'acide malonique, l'acide phtalique, l'anhydride phtalique, l'acide citrique, etc.
25

Les surfactifs non ioniques à terminaison acide peuvent être préparés comme suit:

Produit (A) à terminaison acide : On mélange
30 400g de Produit surfactif non ionique (A) qui est un alcool en C_{13} à C_{15} ayant été alcoxylé de façon à y introduire 6 motifs oxyde d'éthylène et 3 motifs oxyde de propylène par motif d'alcool, avec 32 g d'anhydride succinique, et on chauffe le tout pendant 7 heures à 100°C . On refroidit et filtre le mélange
35 pour enlever la matière succinique n'ayant pas réagi.

L'analyse infrarouge montre qu'à peu près la moitié du surfactif non ionique a été transformée en son héli-ester acide.

5 Dobanol 25-7 à terminaison acide : On mélange 522 g de Dobanol 25-7, surfactif non ionique qui est le produit d'éthoxylation d'un alcanol en C_{12} à C_{15} et contient environ 7 motifs oxyde d'éthylène par molécule d'alcanol, avec 100 g d'anhydride succinique et 0,1 g de pyridine (qui agit comme cata-
10 lyseur d'estérification) et on chauffe le tout à 260°C pendant deux heures, refroidit et filtre pour enlever la matière succinique n'ayant pas réagi. L'analyse infrarouge montre que pratiquement tous les groupes hydroxyle libres du surfactif ont réagi.

15 Dobanol 91-5 à terminaison acide : On mélange 1000 g de Dobanol 91-5, surfactif non ionique qui est le produit d'éthoxylation d'un alcanol en C_9 à C_{11} et contient environ 5 motifs oxyde d'éthylène par molécule d'alcanol, avec 265 g d'anhydride succinique
20 et 0,1 g de pyridine servant de catalyseur, et on chauffe le tout à 260°C pendant 2 heures, refroidit et filtre pour enlever la matière succinique n'ayant pas réagi. L'analyse infrarouge montre que pratiquement tous les groupes hydroxyle libres du surfactif
25 ont réagi.

D'autres catalyseurs d'estérification, tels qu'un alcoolate de métal alcalin (par exemple le méthylate de sodium), peuvent être utilisés à la place de la pyridine ou en mélange avec celle-ci.

30 Le polyéther acide, c'est-à-dire le surfactif non ionique à terminaison acide, est de préférence ajouté à l'état dissous dans le surfactif non ionique.

Sels Adjuvants de Détergence

35 Le surfactif non ionique liquide non aqueux utilisé

dans les compositions de la présente invention contient, à l'état dispersé et en suspension, de fines particules de sels adjuvants de détergence organiques et/ou minéraux.

5 Les compositions détergentes de l'invention comprennent des sels adjuvants de détergence solubles dans l'eau et/ou insolubles dans l'eau. Des sels adjuvants de détergence minéraux alcalins solubles dans l'eau que l'on peut utiliser seuls avec le composé détergent ou en mélange avec d'autres adjuvants de détergence sont les carbonates, bicarbonates, borates, phosphates, polyphosphates et silicates de métaux alcalins (on peut également utiliser des sels d'ammonium ou d'ammonium substitué). Des exemples particuliers de ces sels sont le tripolyphosphate de sodium, le carbonate de sodium, le tétraborate de sodium, le pyrophosphate de sodium, le pyrophosphate de potassium, le bicarbonate de sodium, le tripolyphosphate de potassium, l'hexamétaphosphate de sodium, 15 le sesquicarbonate de sodium, les mono- et di-orthophosphates de sodium et le bicarbonate de potassium. Le tripolyphosphate de sodium (TPP) est particulièrement préféré.

25 Etant donné que les compositions de la présente invention sont généralement très concentrées et qu'elles peuvent donc être utilisées à doses relativement faibles, il est souhaitable de compléter un quelconque adjuvant de détergence du type phosphate (tel que le tripolyphosphate de sodium) par un adjuvant de détergence auxiliaire tel qu'un acide polycarboxylique 30 inférieur ou un acide carboxylique polymère ayant une grande capacité de fixation du calcium afin d'inhiber l'incrustation qui pourrait, faute de quoi, être provoquée par la formation d'un phosphate de calcium insoluble.

35

Des acides polycarboxyliques inférieurs appropriés comprennent les sels de métaux alcalins d'acides polycarboxyliques inférieurs, de préférence les sels de sodium et de potassium. Les acides polycarboxyliques inférieurs appropriés ont deux à quatre groupes acide carboxylique. Les sels de sodium et de potassium d'acides polycarboxyliques inférieurs préférés sont les sels d'acides citrique et tartrique. Les sels de sodium d'acide citrique sont les plus appréciés, notamment le citrate trisodique. On peut également utiliser les citrates monosodique et disodique. On peut également utiliser les sels monosodique et disodique de l'acide tartrique. Les sels de métaux alcalins d'acides polycarboxyliques inférieurs sont des sels adjuvants de détergence particulièrement bons; grâce à leur forte capacité de fixation du calcium et du magnésium, ils inhibent l'incrustation qui pourrait, sans eux, être provoquée par la formation de sels insolubles de calcium et de magnésium.

Afin d'obtenir une composition détergente sans phosphate, on peut remplacer les polyphosphates en totalité par un ou plusieurs des sels adjuvants de détergence auxiliaires.

D'autres adjuvants de détergence organiques sont des polymères et copolymères d'acide polyacrylique et d'anhydride polymaléique et leurs sels de métaux alcalins. Plus particulièrement, ces sels adjuvants de détergence peuvent consister en un copolymère qui est le produit de la réaction, d'un nombre à peu près égal de moles d'acide méthacrylique et d'anhydride maléique, ayant été complètement neutralisé pour former son sel de sodium. Cet adjuvant de détergence est disponible dans le commerce sous la marque commerciale Sokalan CP5. Cet adjuvant de détergence sert, même lorsqu'il est utilisé en petites quantités, à in-

hiber l'incrustation.

Des exemples de sels adjuvants de détergence organiques alcalins séquestrants qui peuvent être utilisés avec les sels adjuvants de détergence ou en mélange avec d'autres adjuvants de détergence organiques et minéraux sont des aminopolycarboxylates de métaux alcalins, d'ammonium et d'ammonium substitué, par exemple l'éthylènediaminetétraacétate (EDTA) de sodium et de potassium, les nitriloacétates (NTA) de sodium et de potassium et les N-(2-hydroxyéthyl)nitrilodiacétates de triéthanolamine. Des mélanges de ces aminopolycarboxylates sont également appropriés.

D'autres adjuvants de détergence ou adjuvants de détergence auxiliaires appropriés du type organique comprennent les carboxyméthylsuccinates, les tartro-
nates et les glycolates. Les polyacétal-carboxylates sont particulièrement intéressants. Les polyacétal-carboxylates et leur utilisation dans des compositions détergentes sont décrits dans la demande de brevet de la Déposante FR 86 11 852 déposée le 19 Août 1985, et dans les brevets des E.U.A. N° 4 144 226, 4 315 092 et 4 146 495.

Les silicates de métaux alcalins sont des sels adjuvants de détergence utiles qui agissent également en ajustant ou en régulant le pH et en rendant la composition anticorrosive vis-à-vis des pièces de la machine à laver. Les silicates de sodium dont les rapports $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ s'échelonnent de 1,6/1 à 1/3,2, notamment d'environ 1/2 à 1/2,8, sont préférés. Des silicates de potassium de mêmes rapports peuvent également être utilisés.

D'autres adjuvants de détergence appropriés typiques comprennent, par exemple, ceux décrits dans les brevets des E.U.A. N° 4 316 812, 4 264 466 et 3 630 929. Les sels adjuvants de détergence alcalins

minéraux peuvent être utilisés avec le surfactif non ionique détergent ou en mélange avec d'autres sels adjuvants de détergence organiques ou minéraux.

Il est également possible d'utiliser des aluminosilicates cristallins et amorphes insolubles dans l'eau du type zéolite. Les zéolites répondent à la formule générale:

$(M_2O)_x \cdot (Al_2O_3)_y \cdot (SiO_2)_z \cdot wH_2O$
 dans laquelle x est 1, y va de 0,8 à 1,2 et est de préférence 1, z va de 1,5 à 3,5 ou plus et de préférence de 2 à 3, w va de 0 à 9 et de préférence de 2,5 à 6, et M est de préférence le sodium. Une zéolite typique est une zéolite du type A ou de structure similaire, le type 4A étant particulièrement préféré. Les aluminosilicates préférés ont des capacités d'échange de l'ion calcium d'environ 200 milliéquivalents par gramme ou davantage, par exemple 400 méq/g.

Diverses zéolites (c'est-à-dire des aluminosilicates) cristallines qui peuvent être utilisées sont décrites dans le brevet britannique N° 1 504 168, le brevet des Etats Unis d'Amérique N° 4 409 136 et les brevets canadiens N° 1 072 835 et 1 087 477. Un exemple des zéolites amorphes utiles ici peut se trouver dans le brevet belge N° 835 351.

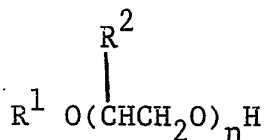
D'autres matières telles que des argiles, en particulier des types insolubles dans l'eau, peuvent être des auxiliaires utiles dans les compositions de la présente invention. La bentonite est particulièrement utile. Cette matière consiste principalement en montmorillonite qui est un silicate d'aluminium hydraté dont à peu près le sixième des atomes d'aluminium peut être remplacé par des atomes de magnésium et avec lequel diverses quantités hydrogène, sodium, potassium, calcium, etc. peuvent être faible-

ment combinées. La bentonite, sous sa forme la plus pure (c'est-à-dire exempte de tout sable, particules abrasives, etc.) convenant pour les détergents, contient au moins 50% de montmorillonite et de ce fait sa capacité d'échange de cations est d'au moins environ 50 à 75 méq pour 100 g de bentonite. Des bentonites particulièrement préférées sont les bentonites de l'ouest des Etats Unis d'Amérique ou du Wyoming qui ont été vendues sous les désignations Thixo-jels 1,2,3 et 4 par Georgia Kaolin Co. Ces bentonites sont connues pour assouplir les textiles comme décrit dans les brevets britanniques N°s 401 413 et 462 221.

Agents de Réglage de la Viscosité et Antigélification

Les propriétés de conservation de la composition détergente à l'entreposage peuvent être notablement améliorées par l'incorporation dans la composition d'une quantité efficace de composés amphiphiles de bas poids moléculaire qui agissent comme des agents réglant la viscosité et inhibant la gélification envers le surfactif non ionique. Les agents de réglage de la viscosité et inhibant la gélification agissent de façon à abaisser la température à laquelle le surfactif non ionique forme un gel lorsqu'il est ajouté à de l'eau. Ces agents de réglage de viscosité et inhibant la gélification peuvent être, par exemple, des composés amphiphile du type éther monoalkylique inférieur d'oxyde d'alkylène de bas poids moléculaire. Les composés amphiphiles peuvent être considérés comme analogues par leur structure chimique aux surfactifs non ioniques liquides du type alcool gras éthoxylé et/ou propoxylé, mais ils ont des chaînes hydrocarbonées relativement courtes (C_2 à C_8) et une teneur relativement faible en oxyde d'éthylène (environ 2 à 6 groupes oxyde d'éthylène par molécule).

Des composés amphiphiles appropriés peuvent être représentés par la formule générale suivante :



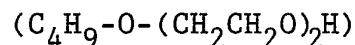
5 dans laquelle R^1 est un groupe alkyle en $\text{C}_2 - \text{C}_8$,
 R^2 est l'hydrogène ou un groupe méthyle et n est un
 nombre d'une valeur de 1 à 6 en moyenne.

En particulier, ces composés sont des éthers de
 monoalkyle inférieur (C_2 à C_5) d'alkylèneglycol in-
 férieur (C_2 à C_3).

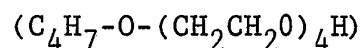
10 Plus particulièrement, ces composés sont des
 éthers de monoalkyle inférieur (C_1 à C_5) de mono-,
 di- ou trialkylène-glycol inférieur (C_2 à C_3).

Des exemples particuliers de composés amphiphi-
 les appropriés comprennent les suivants:

15 éther monoéthylique d'éthylèneglycol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)
 éther monobutylique de diéthylène-glycol

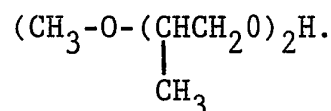


éther monobutylique de tétraéthylène-glycol



20 et

éther monométhylique de dipropylène-glycol



25 L'éther monobutylique de diéthylène-glycol est tout
 spécialement préféré.

L'incorporation dans la composition de l'éther
 monoalkylique d'alkylèneglycol inférieur de bas poids
 moléculaire réduit la viscosité de la composition, si
 bien qu'elle est plus facile à verser, améliore la
 30 stabilité contre une sédimentation et améliore la
 dispersibilité de la composition lorsqu'elle est

ajoutée à de l'eau tiède ou froide.

Les compositions de la présente invention ont des caractéristiques améliorées de viscosité et de stabilité et restent stables et aptes à être versées
5 à des températures aussi basses qu'environ 5°C ou moins.

Dans une forme de réalisation de la présente invention, on peut ajouter à la formulation un agent stabilisant qui est un ester alcanolique d'acide phosphorique. Des améliorations concernant la stabilité
10 de la composition peuvent être apportées par l'incorporation d'une petite quantité efficace d'un composé organique acide de phosphore portant un groupe acide -POH, par exemple un ester partiel d'acide phosphoreux
15 et d'un alcanol. Comme décrit dans la demande de brevet FR-85.053 19 déposée le 9 Avril 1985, le composé organique acide de phosphore portant un groupe acide -POH peut accroître la stabilité de la suspension d'adjuvants de détergence dans le surfactif non ionique
20 liquide non aqueux. Le composé organique acide de phosphore peut être, par exemple, un ester partiel d'acide phosphorique et d'un alcool tel qu'un alcanol ayant un caractère lipophile du fait qu'il a, par exemple, plus de 5 atomes de carbone, par exemple 8 à 20 atomes
25 de carbone.

Un exemple particulier est un ester partiel d'acide phosphorique et d'un alcanol en C₁₆ à C₁₈ (Empiphos 5632 de Marchon); ce produit est constitué d'environ 35% de monoester et 65% de diester.

30 L'incorporation de très petites quantités par exemple 0,3% en poids du composé organique acide de phosphore rend la suspension plus stable contre la sédimentation au repos tout en la laissant apte à être versée, cependant qu'aux faibles concentrations d'agent
35 stabilisant, par exemple inférieures à environ 1%, sa

viscosité plastique diminue généralement.

D'autres activateurs d'agent de blanchiment utiles peuvent être ajoutés à la composition: parmi eux, on peut citer des activateurs d'agent de blanchiment tels que la tétraacétyl-éthylène-diamine (TAED) et le pentaacétyl-glucose, des dérivés d'acide acétylsalicylique, le benzoate-acétate d'éthylidène et ses sels, un carboxylate-acétate d'éthylidène et ses sels, un carboxylate-acétate d'éthylidène et ses sels, un anhydride alkyl- ou alcényl-succinique, le tétraacétylglycourile (TAGU), et des dérivés de ces activateurs. D'autres classes utiles d'activateurs sont décrites, par exemple, dans les brevets des E.U.A. N° 4 111 826, 4 422 950 et 3 661 789.

Le second activateur de blanchiment ou activateur de blanchiment auxiliaire peut être ajouté pour compléter le cyanamide calcique activateur de blanchiment et pour abaisser encore la température, par exemple au-dessous d'environ 60°C, à laquelle le composé peroxygéné de blanchiment devient efficace.

En plus des adjuvants de détergence, divers autres additifs ou adjuvants peuvent être présents dans le produit détergent pour lui conférer des propriétés supplémentaires désirées, qu'elles soient de nature fonctionnelle ou esthétique. Ainsi, on peut inclure dans la formulation des quantités mineures d'agents antiredéposition ou de mise en suspension des salissures, par exemple un alcool polyvinylique, des amides gras, la carboxyméthyl-cellulose sodique, l'hydroxypropyl-méthyl-cellulose. Un agent antiredéposition préféré est une carboxy-méthyl-cellulose sodique ayant un rapport CM/CMC de 2 : 1, qui est vendue sous la marque commerciale Relatin DM 4050.

On peut également incorporer dans la composition de petites quantités de Duet 787 qui est un parfum

et qui est fourni par International Flavors and Fragrances, Inc., Union Beach, New Jersey 07735 U.S.A. Duet 787 peut être ajouté en des proportions, par exemple de 0,3 à 1,0 pour cent, de préférence de 0,2 à 2,0 pour cent, notamment de 0,5 à 2 pour cent, comme de 0,3 à 1,0 pour cent du poids de la composition.

Des aviveurs optiques pour tissus de coton, polyamide et polyester peuvent être utilisés. Des aviveurs optiques appropriés comprennent des compositions de stilbène, triazole et benzidine-sulfones, notamment le triazinyl-stilbène substitué sulfoné, le naphtotriazole-stilbène sulfoné, la benzidine-sulfone, etc., les plus appréciées étant des combinaisons de stilbène et de triazole. Un aviveur préféré est Stilbene Brightener N4 qui est un polysulfonate de dimorpholino-dianilino-stilbène.

On peut ajouter des enzymes, de préférence des enzymes protéolytiques, telles que la subtilisine, la broméline, la papaïne, la trypsine et la pepsine, ainsi que des enzymes du type amylase, des enzymes du type lipase et leurs mélanges. Les enzymes préférées comprennent une suspension de protéase, une suspension d'espérase et une amylase. Une enzyme préférée est Esperase SL8 qui est une enzyme protéolytique. Des agents antimousse, par exemple des composés de silicium tels que Silicane L 7604, peuvent également être ajoutés en petites quantités efficaces.

On peut également utiliser des bactéricides, par exemple le tétrachlorosalicylanilide et l'hexachlorophène, des fongicides, des colorants, des pigments (dispersibles dans l'eau), des conservateurs, des absorbeurs d'ultraviolet, des agents anti-jaunissement tels que la carboxyméthyl-cellulose sodique, des modificateurs de pH et des tampons de pH, des agents de blanchiment préservant les couleurs, un

parfum, des agents colorants et des agents azurants tels que le bleu outremer.

Dans une forme de réalisation de l'invention, la stabilité des sels adjuvants de détergence dans la composition pendant l'entreposage et la dispersibilité de la composition dans l'eau sont améliorées par broyage et réduction de la dimension particulaire des adjuvants de détergence solides à moins de 100 micromètres, de préférence à moins de 40 micromètres et mieux encore à moins de 10 micromètres. Les adjuvants de détergence solides, par exemple le tri-
polyphosphate de sodium (TPP) sont généralement fournis en dimensions particulières d'environ 100, 200, ou 400 micromètres. La phase de surfactif non ionique liquide peut être mélangée avec les adjuvants de détergence solides avant ou après l'exécution de l'opération de broyage.

Dans une forme préférée de réalisation de l'invention, le mélange de surfactif non ionique liquide et d'ingrédients solides est soumis à l'action d'un broyeur du type à attrition dans lequel les dimensions particulières des ingrédients solides sont réduites à moins d'environ 10 micromètres, par exemple à une dimension particulaire moyenne de 2 à 10 micromètres ou même moins (par exemple 1 micromètre). De préférence, moins d'environ 10%, et notamment moins d'environ 5% de toutes les particules en suspension ont des dimensions supérieures à 10 micromètres. Les compositions dont les particules dispersées ont d'aussi petites dimensions présentent une meilleure stabilité à l'encontre d'une séparation ou d'une sédimentation à l'entreposage. L'addition du surfactif non ionique à terminaison acide peut diminuer la limite d'écoulement de ces dispersions et améliorer leur dispersibilité sans engendrer une ré-

duction corrélative de la stabilité des dispersions à l'encontre de la sédimentation.

Dans l'opération de broyage, il est préférable que la proportion d'ingrédients solides soit assez élevée (par exemple d'au moins 40% d'environ, comme d'environ 50%) pour que les particules solides se trouvent en contact entre elles et ne soient sensiblement pas isolées les unes des autres par le surfactif non ionique liquide. Après l'étape de broyage, tout surfactif non ionique liquide restant peut être ajouté à la composition broyée. Des broyeurs qui emploient des billes de broyage (broyeurs à billes) ou des éléments mobiles similaires de broyage ont donné de très bons résultats. Ainsi, on peut utiliser un broyeur-attributeur de laboratoire travaillant par portions contenant des billes de broyage en stéatite de 8 mm de diamètre. Pour une opération à plus grande échelle, on peut utiliser un broyeur fonctionnant en mode continu dans lequel se trouvent des billes de broyage de 1 mm ou 1,5 mm de diamètre travaillant dans un très petit intervalle ménagé entre un stator et un rotor tournant à une vitesse relativement élevée (par exemple un broyeur CoBall); lorsqu'on utilise un tel broyeur, il est avantageux de faire tout d'abord passer le mélange de surfactif non ionique et d'ingrédients solides dans un broyeur qui n'exécute pas un broyage aussi fin (par exemple un broyeur à colloïdes) afin de réduire la dimension particulaire à moins de 100 micromètres (par exemple à 40 micromètres environ) avant l'étape de broyage à un diamètre particulaire moyen inférieur à 10 micromètres environ qui a lieu dans le broyeur à billes opérant en mode continu.

Dans les compositions détergentes liquides pour gros travaux de lavage du linge selon l'inven-

tion, des proportions typiques (en pour cent sur la base du poids total de la composition, sauf indication contraire) des ingrédients sont les suivantes :

5 Surfactif non ionique liquide détergent: dans l'intervalle d'environ 10 à 60 pour cent, comme de 20 à 50 pour cent, par exemple environ 30 à 40 pour cent.

10 Surfactif non ionique à terminaison acide comme agent améliorant la viscosité: dans l'intervalle d'environ 0 à 20 pour cent, comme de 3 à 15 pour cent, par exemple environ 4 à 10 pour cent.

15 Adjuvant de détergence, par exemple tripolyphosphate de sodium (TPP): dans l'intervalle d'environ 10 à 60 pour cent, comme de 15 à 50 pour cent, par exemple environ 25 à 35 pour cent.

20 Copolymère de sel métallique d'acide polyacrylique et d'anhydride polymaléique, par exemple Sokalan CP5, comme agent anti-incrustation : dans l'intervalle d'environ 0 à 10 pour cent, comme de 2 à 8 pour cent, par exemple environ 3 à 5 pour cent.

 Ether monoalkylique d'alkylène-glycol comme agent anti-gélfication : dans l'intervalle d'environ 5 à 30 our cent, comme de 5 à 20 pour cent, par exemple environ 5 à 15 pour cent.

25 Ester alcanolique d'acide phosphorique comme agent stabilisant : dans l'intervalle de 0 à 2,0 pour cent ou de 0,1 à 1,0 pour cent, comme de 0,2 à 0,5 pour cent.

30 Agent de blanchiment : dans l'intervalle d'environ 5 à 30 pour cent, comme de 2 à 20 pour cent, par exemple environ 5 à 15 pour cent.

35 Cyanamide calcique comme activateur d'agent de blanchiment : dans l'intervalle d'environ 1 à 15 pour cent, comme le 1 à 8 pour cent, par exemple environ 2 à 6 pour cent.

Agent séquestrant pour l'agent de blanchiment, par exemple Dequest 2066 : dans l'intervalle d'environ 0 à 3,0 pour cent, de préférence de 0,5 à 2,0 pour cent, par exemple environ 0,75 à 1,25 pour cent.

5 Agent anti-redéposition, par exemple Relatin DM 4050: dans l'intervalle d'environ 0 à 4,0 pour cent, de préférence de 0,5 à 3,0 pour cent, par exemple 0,5 à 1,5 pour cent.

10 Aviveur optique : dans l'intervalle d'environ 0 à 2,0 de préférence de 0,05 à 1,0 pour cent, par exemple 0,15 à 0,75 pour cent.

Enzymes : dans l'intervalle d'environ 0 à 3,0 pour cent, de préférence de 0,5 à 2,0 pour cent, par exemple 0,75 à 1,25 pour cent.

15 Parfum : dans l'intervalle d'environ 0 à 3,0 pour cent, de préférence de 0,10 à 1,25 pour cent, par exemple 0,25 à 1,0 pour cent.

20 Divers additifs parmi ceux précédemment mentionnés peuvent être ajoutés facultativement pour obtenir la fonction désirée de ces matières ajoutées.

25 Le cyanamide calcique activateur d'agent de blanchiment est de préférence utilisé avec au moins l'un des agents de réglage de la viscosité et antigélification que sont les mono-éthers d'alkylène-glycol et les surfactifs non ioniques à terminaison acide. Dans certains cas, on peut tirer des avantages de l'emploi simultané des monoéthers d'alkylène-glycol et des surfactifs non ioniques à terminaison acide.

30 En ce qui concerne le choix des additifs, ceux-ci doivent être choisis de façon à être compatibles avec les principaux constituants de la composition détergente. Dans le présent mémoire, comme mentionné ci-dessus, toutes les proportions et tous les pourcentages sont exprimés en poids par rapport au poids de
35 la composition ou formulation totale, sauf indication

contraire.

La composition détergente non ionique liquide non aqueuse concentrée de la présente invention est facile à distribuer dans l'eau de la machine à laver.

5 Dans une forme de réalisation de l'invention, une composition détergente de formulation typique est préparée en utilisant les ingrédients désignés ci-dessous :

		<u>% en poids</u>
10	Surfactif non ionique détergent	30 - 40
	Surfactif à terminaison acide, agent améliorant la viscosité	0 - 20
	Phosphate, sel adjuvant de détergence	10 - 60
	Agent anti-incrustation	0 - 10
15	Ether monoalkylique d'alkylène-glycol, agent antigélification	5 - 15
	Ester alcanolique d'acide phosphorique, agent stabilisant	0 - 2,0
	Agent anti-redéposition	0 - 4,0
20	Perborate de métal alcalin, persel de blanchiment	5 - 15
	Cyanamide calcique, activateur d'agent de blanchiment	1,0 - 8,0
	Agent séquestrant pour l'agent de blanchiment	0 - 3,0
25	Duet 787	0 - 3,0
	Aviveur optique	0,15 - 0,75
	Enzymes	0,75 - 1,25
	Parfum	0 - 3,0

30 Les exemples suivants illustrent davantage la présente invention.

EXEMPLE 1

35 On prépare une composition détergente liquide non aqueuse concentrée à base de surfactif non ionique à partir des ingrédients suivants en les propor-

tions spécifiées.

		<u>% en poids</u>
	Surfactif non ionique	38,8
5	Produit de réaction à terminaison acide de Dobanol 91-5 avec l'anhydride succinique	5,0
	Tripolyphosphate de sodium (TPP)	29,6
	Ether monobutylique de diéthylène-glycol, agent antigélification	10
10	Ester alcanolique d'acide phosphorique (Emphiphos 5632)	0,3
	Perborate de sodium monohydraté, agent de blanchiment	9,0
	Cyanamide calcique, activateur d'agent de blanchiment	4,5
15	Agent anti-redéposition (Relation DM 4050) ⁽¹⁾	1,0
	Aviveur optique	0,2
	Parfum (Duet 787)	0,6
	Enzyme (Esperase)	<u>1,0</u>
20		100,0

(1) mélange CMC/MC = 2 : 1 de carboxyméthylcellulose sodique et d'hydroxyméthylcellulose.

On broie la composition pendant 1,0 heure environ pour réduire à moins de 40 micromètres la dimension particulaire des sels adjuvants de détergence en suspension. On constate que la composition détergente préparée est stable et non gélifiante à l'entreposage, qu'elle se disperse facilement dans l'eau et qu'elle possède de bonnes propriétés de blanchiment et un meilleur pouvoir détergent.

EXEMPLE 2

On prépare une composition détergente liquide non aqueuse concentrée à base de surfactif non ionique à partir des ingrédients suivants en les proportions spécifiées.

		<u>% en poids</u>
	Surfactif non ionique, Produit D	13,5
	Surfactant T7	10
	Surfactant T9	10
5	Produit réactionnel à terminaison acide de Dobanol 91-5 avec l'anhydride succinique	5
	Tripolyphosphate de sodium (TPP)	29,6
	Agent anti-incrustation (Sokalan CP5)	4,0
10	Ether monobutylique de diéthylène-glycol, agent antigélification	10
	Ester alcanolique d'acide phosphorique (Emphiphos 5632)	0,3
	Perborate de sodium monohydraté, agent de blanchiment	9
15	Cyanamide calcique, activateur d'agent de blanchiment	4,5
	Agent séquestrant pour l'agent de blanchiment (Dequest 2066)	1,0
	Agent anti-redéposition (Relatin DM 4050) ⁽¹⁾	1,0
20	Aviveurs optiques (Stilbène)	0,5
	Enzyme (suspension d'Esperase)	1,0
	Duet 787 ⁽²⁾	<u>0,6</u>
		100,0

(1) mélange CMC/MC = 2 : 1 de carboxyméthylcellulose sodique et d'hydroxyméthylcellulose.

(2) Duet 787 qui est un parfum de IFF, Inc.

On broie la composition pendant 1 heure environ pour réduire à moins de 40 micromètres la dimension particulaire des sels adjuvants de détergence en suspension. On constate que la composition détergente préparée est stable et non gélifiante à l'entreposage et qu'elle se disperse facilement dans l'eau. L'agent de blanchiment est actif à 60°C sur le noir immédiat. La concentration de 4,5% du cyanamide calcique donne une valeur Δ Rd = 5,3, en comparaison d'une valeur

ΔRd de 0,8 sans activateur. Le pH de la liqueur aqueuse de lavage sans activateur d'agent de blanchiment est de 9,6, il est de 9,9 avec 4,5% de cyanamide calcique activateur, et il est de 9,0 avec 4,5% de TAED comme activateur.

Les compositions des Exemples 1 et 2 peuvent être préparées sans broyer jusqu'à une petite dimension particulaire les sels adjuvants de détergence et les particules solides en suspension, mais les meilleurs résultats sont obtenus en broyant la composition pour réduire la dimension particulaire des particules solides en suspension.

Les sels adjuvants de détergence peuvent être utilisés tels que fournis, ou bien les sels adjuvants de détergence et les particules solides en suspension peuvent être broyés ou partiellement broyés avant d'être mélangés avec le surfactif non ionique. Le broyage peut être effectué en partie avant l'opération de mélange et être complété après l'opération de mélange, ou bien la totalité de l'opération de broyage peut être exécutée après le mélange avec le surfactif liquide. Les compositions qui contiennent un adjuvant de détergence et des particules solides en suspension dont la dimension particulaire est inférieure à 40 micromètres sont préférées.

Le système persel de blanchiment et cyanamide calcique activateur de blanchiment de la présente invention peut également être utilisé dans des compositions détergentes à base de surfactif non ionique pour lavage de la vaisselle, des produits récurants en crème, et d'autres compositions dans lesquelles un blanchiment est nécessaire comme les compositions détergentes sèches en poudre et granulaires.

REVENDICATIONS

1. Composition détergente de traitement de
tissus, comprenant un surfactif détergent non ioni-
que liquide, un composé minéral peroxygéné comme
agent de blanchiment et du cyanamide calcique comme
5 activateur d'agent de blanchiment.

2. Composition détergente selon la revendica-
tion 1, caractérisée en ce qu'elle comprend un agent
de réglage de la viscosité et anti-gélification.

3. Composition détergente selon la revendication
10 1, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un
agent de réglage de la viscosité et anti-gélifica-
tion choisi parmi un éther monoalkylique d'alkylène-
glycol et un surfactif non ionique à terminaison
acide.

15 4. Composition détergente selon la revendication
1, caractérisée en ce qu'elle comprend une suspen-
sion de sels minéraux insolubles adjuvants de déter-
gence.

20 5. Composition détergente selon la revendication
4, caractérisée en ce que le sel adjuvant de déter-
gence comprend un polyphosphate de métal alcalin.

25 6. Composition détergente selon la revendica-
tion 4, caractérisée en ce que le sel adjuvant de
détergence minéral insoluble comprend 10 à 60 pour
cent d'un polyphosphate adjuvant de détergence.

30 7. Composition détergente selon la revendication
1, caractérisée en ce qu'elle comprend un ou plu-
sieurs additifs pour détergent choisis parmi un agent
anti-incrustation, un agent séquestrant, un agent
antiredéposition, un aviveur optique, des enzymes
et un parfum.

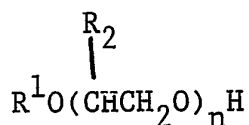
8. Composition détergente selon la revendication
1, caractérisée en ce qu'elle comprend 10 à 60 pour
cent de surfactif non ionique liquide détergent.

9. Composition détergente selon la revendication 3, caractérisée en ce qu'elle comprend 5 à 30 pour cent d'un éther monoalkylique d'alkylèneglycol.

5 10. Composition détergente selon la revendication 4, caractérisée en ce que le sel adjuvant de détergence minéral a une dimension particulière inférieure à 40 micromètres.

10 11. Composition détergente selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient environ 0,1 à environ 0,5 pour cent en poids, par rapport au poids de la composition totale, d'un ester alcanolique d'acide phosphorique comme agent stabilisant anti-sédimentation.

15 12. Composition détergente liquide non aqueuse contenant un adjuvant de détergence pour gros travaux de lavage du linge, qui peut être versée à températures basses et élevées et ne se gélifie pas en étant mélangée avec de l'eau froide, comprenant au moins un surfactif non ionique liquide en une proportion d'environ 10 à 60 pour cent en poids; au moins un sel adjuvant de détergence minéral en suspension dans le surfactif non ionique, en une proportion d'environ 10 à environ 60 pour cent en poids; un agent peroxygéné minéral de blanchiment en une proportion d'environ 5 à 15 pour cent en poids; du cyanamide de calcium comme activateur d'agent de blanchiment, en une proportion d'environ 1 à 8 pour cent en poids, un surfactif non ionique à terminaison acide comme additif inhibant la gélification, en une proportion d'environ 0 à 20 pour cent en poids; et un composé de formule :



35 où R^1 est un groupe alkyle en $C_2 - C_8$, R^2 est l'hydrogène ou un groupe méthyle et n est un nombre ayant une

valeur moyenne d'environ 1 à 6, comme additif inhibant la gélification, en une proportion allant jusqu'à environ 5 à 30 pour cent en poids.

5 13. Composition détergente selon la revendication 12, caractérisée en ce qu'elle contient un ou plusieurs additifs pour détergent choisis parmi un agent anti-incrustation, un agent séquestrant, un agent antiredéposition, un aviveur optique, une enzyme et un parfum.

10 14. Composition détergente selon la revendication 12, caractérisée en ce qu'elle comprend: environ 20 à 50% en poids de surfactif non ionique, environ 3 - 15 % en poids de surfactif non ionique à terminaison acide comme agent améliorant la viscosité,
15 environ 15 - 50 % en poids de tripolyphosphate de sodium, environ 2 - 8 % en poids de sel de sodium de copolymère d'acide polyacrylique et d'anhydride polymaléique, environ 5 - 20 % en poids d'éther monoalkylique de diéthylène-glycol, environ 0,1 - 1,0 % en poids
20 d'ester alcanolique d'acide phosphorique, environ 2 - 20 % en poids de perborate de sodium monohydraté comme agent de blanchiment, et environ 1 - 8 % en poids de cyanamide calcique.

25 15. Composition détergente selon la revendication 12, caractérisée en ce qu'elle comprend : environ 30 - 40 % en poids de surfactif non ionique, environ 3 - 15 % en poids de surfactif non ionique à terminaison acide comme agent améliorant la viscosité, environ 25 - 35 % en poids de tripolyphosphate de
30 sodium, environ 3 - 5 % en poids de sel de sodium de copolymère d'acide polyacrylique et d'anhydride polymaléique, environ 5 - 15 % en poids d'éther monobutylique de diéthylène-glycol, environ 0,2 - 0,5 % en poids d'ester alcanolique d'acide phosphorique, en-
35 viron 5 - 15 % en poids de perborate de sodium mono-

hydraté comme agent de blanchiment, environ 2 - 6,0 % en poids de cyanamide calcique, environ 0,75 - 1,25 % en poids d'agent séquestrant pour l'agent de blanchiment, et environ 0,5 - 1,5 % en poids d'agent antire-déposition.

5

16. Procédé pour nettoyer des tissus salis, caractérisé en ce qu'il consiste à mettre les tissus salis en contact avec la composition détergente de la revendication 1.

10

17. Procédé pour nettoyage des tissus salis, caractérisé en ce qu'il consiste à mettre les tissus salis en contact avec la composition détergente pour lavage du linge de la revendication 12.

15

18. Procédé pour nettoyer des tissus salis selon la revendication 17, caractérisé en ce qu'il consiste à mettre les tissus salis en contact avec la composition détergente pour lavage du linge de la revendication 14.

20

19. Procédé pour nettoyer des tissus salis selon la revendication 17, caractérisé en ce qu'il consiste à mettre les tissus salis en contact avec la composition détergente pour lavage du linge de la revendication 15.