



CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑤① Int. Cl.³: C 11 D 9/60
C 11 D 17/06

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein



⑫ FASCICULE DU BREVET A5

619 264

<p>⑳ Numéro de la demande: 1223/77</p> <p>㉒ Date de dépôt: 02.02.1977</p> <p>㉔ Brevet délivré le: 15.09.1980</p> <p>④⑤ Fascicule du brevet publié le: 15.09.1980</p>	<p>㉓ Titulaire(s): Union Générale de Savonnerie, Marseille (FR)</p> <p>㉗ Inventeur(s): Hervé-Noël Tournier, Valleiry (FR) Alain Groult, Ambilly (FR)</p> <p>㉘ Mandataire: Blasco Dousse, Carouge GE</p>
--	---

⑤④ Composition détergente en poudre à base de savon utilisable en machine à laver.

⑤⑦ Composition détergente pour machines à laver riche en savon et contenant, pour éviter les inconvénients des eaux particulièrement douces ou dures, un agent tensio-actif choisi parmi les esters et amides d'acides gras α -sulfonés.

REVENDEICATIONS

1. Composition détergente en poudre destinée notamment au lavage automatique, caractérisée en ce qu'elle contient au moins 60% en poids de savon, et au plus 10% d'un mélange d'agents tensio-actifs comprenant 1 à 3% d'au moins un agent tensio-actif non ionique et de 9 à 7% d'au moins un agent tensio-actif anionique, le reste de la composition comprenant au moins un ingrédient choisi parmi les adjuvants alcalins de détergence, les agents de blanchiment, les azurants optiques, les parfums, les agents anti-redéposition et les enzymes.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le mélange d'agents tensio-actifs comprend de préférence 2 à 3% d'agent tensio-actif non ionique, et de 7 à 8% d'agent tensio-actif anionique, et plus particulièrement 7,5%, ces pourcentages étant calculés en poids par rapport à la composition totale de la poudre.

3. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que l'agent tensio-actif non ionique est un amide d'acide gras oxyéthyléné.

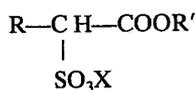
4. Composition selon revendication 3, caractérisée par le fait que l'amide oxyéthyléné est un monoéthanolamide de coprah condensé avec 10 molécules d'oxyde d'éthylène.

5. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que l'agent tensio-actif non ionique est un alcool oxyéthyléné.

6. Composition selon la revendication 5, caractérisée par le fait que l'alcool oxyéthyléné est constitué par un mélange d'alcools en C₁₆ - C₂₀ condensé avec 50 molécules d'oxyde d'éthylène.

7. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que l'agent tensio-actif anionique est constitué par au moins un sel à caractère alcalin d'au moins un dérivé sulfoné d'acides gras.

8. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que le sel du dérivé d'acide gras sulfoné est un sel à caractère alcalin d'esters d'acides gras α -sulfonés répondant à la formule

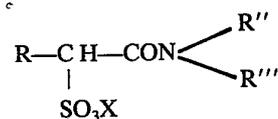


dans lequel R est un radical alkyle à chaîne linéaire contenant de 6 à 20 atomes de carbone, R' est un radical alkyle inférieur, plus particulièrement méthyle, éthyle, propyle, butyle, hexyle et leurs isomères, X est un métal alcalin ou un cation d'ammonium, de monoéthanolamine ou de diéthanolamine.

9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que le sel à caractère alcalin d'esters d'acide gras α -sulfonés est celui des esters méthyliques α -sulfonés provenant des acides gras du suif hydrogéné.

10. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que le sel à caractère alcalin d'esters d'acide gras α -sulfonés est celui des esters méthyliques α -sulfonés provenant des acides gras de l'huile de palme hydrogénée.

11. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que le sel du dérivé d'acide gras sulfoné est un sel à caractère alcalin d'amides d'acides gras α -sulfonés répondant à la formule



dans lequel R est un radical alkyle à chaîne linéaire contenant de 6 à 20 atomes de carbone, R'' et R''' sont identiques ou différents et représentent H ou CH₂ CH₂ OH, X est un métal alcalin ou un cation d'ammonium, de monoéthanolamine ou de diéthanolamine.

12. Composition selon les revendications à 11, caractérisée par le fait qu'elle comprend outre le savon et le mélange d'agents tensio-actifs,

- 8 à 10% de silicate calcalin
- 18 à 23% de perborate de sodium
- 1,5 à 2% d'additifs divers

les pourcentages étant calculés en poids par rapport à l'ensemble de la composition.

13. Composition selon les revendications 1 à 11, caractérisée par le fait qu'elle comprend,

- 85 à 80% de savon
 - 8 à 10% du mélange d'agents tensio-actifs
 - 6 à 8% de silicate alcalin
 - 1 à 2% d'additifs
- à l'exclusion du perborate de sodium.

La présente invention concerne des compositions détergentes en poudre contenant au moins 60% en poids de savon.

Elle concerne plus particulièrement des compositions appropriées à un usage à toutes températures en machine à laver de toute nature, en particulier pour les machines automatiques, en eau dure aussi bien qu'en eau douce, et convenant à tous textiles.

Le savon traditionnel est intrinsèquement un excellent agent de lavage des matières textiles lorsqu'il est utilisé dans des conditions convenables, en particulier en eaux douces ou de faible dureté. De plus, il présente d'autres propriétés intéressantes telles que facilité et totales biodégradabilité, quasi-absence de toxicité, solubilité dans l'eau, inutilité d'adjonction d'un agent antiredéposition, etc . . .

Malgré ces qualités, le savon présente un sérieux inconvénient à savoir qu'il ne mousse pas en eau dure. Il y a formation et précipitation de savons durs par réaction de salification des savons alcalins avec les ions durs Ca⁺⁺, Mg⁺⁺ et les ions métalliques lourds responsables de la dureté de l'eau. Cette précipitation s'effectue sous forme de grumeaux insolubles couramment dénommés «savons de chaux» ou savons durs.

Pour obtenir le moussage, il faut ajouter suffisamment de savon pour consommer les ions durs contenus dans le bain lessiviel. On constate alors la reprécipitation des savons durs sous la forme d'un flocculat cailleboté caractéristique qui se dépose sur les fibres textiles et sur les surfaces intérieures des machines à laver qu'il encrasse rapidement.

Les fibres textiles qui ont subi ce traitement sont ternies, avec atténuation des coloris, peuvent avoir une odeur désagréable, être rêches au toucher et, de plus, avoir une capacité d'absorption d'eau diminuée, ce qui est un inconvénient certain dans le cas du linge de toilette.

Plusieurs solutions ont été proposées pour pallier ces inconvénients.

L'une d'elles consiste à remplacer totalement ou partiellement (et ce en quantité substantielle) le savon dans la composition de lavage par des détergents synthétiques qui ne forment pas des produits insolubles avec les ions métalliques de l'eau dure. Les détergents synthétiques permettent également de disperser le savon dur insoluble et évite aussi son dépôt sur le linge et les pièces intérieures des machines. Mais la quantité nécessaire en détergent synthétique à l'obtention d'une dispersion efficace de savon dur est élevée.

Or les détergents synthétiques ont l'inconvénient d'être chers, particulièrement actuellement en raison de la crise pétrolière. De plus, ils ont le désavantage de ne pas répondre aux impératifs d'ordre écologique actuellement à l'ordre du jour.

Notamment le dodécyl benzène sulfonate à chaîne ramifiée non biodégradable.

De plus, ils ne répondent pas au goût du consommateur sensible à l'utilisation des produits d'origine naturelle.

Les détergents synthétiques sont utilisés dans la majorité des cas en mélange avec des sels minéraux («builder») qui ont pour principal effet de maintenir l'alcalinité du milieu et de séquestrer également les ions durs. Le sel minéral le plus utilisé est le tripolyphosphate de sodium dont l'efficacité est excellente mais qui provoque l'entrophisation des lacs et des rivières à faible débit.

Une autre solution consiste à adoucir l'eau avant son utilisation et éliminer ainsi tous les problèmes rencontrés avec les eaux dures au cours des opérations de lavage et de rinçage. Mais cette solution présente l'inconvénient d'être peu viable du point de vue économique car elle impose un investissement supplémentaire à l'utilisation.

Par contre, l'adoucissement de l'eau lors de son utilisation présente l'avantage de permettre d'utiliser les appareils déjà sur le marché, sans aucune modification. Cet adoucissement s'effectue à l'aide d'additifs appropriés qui sont:

- soit des agents séquestrants qui complexent les ions Ca^{++} , Mg^{++} et les ions métalliques lourds sous forme soluble évitant ainsi tout dépôt de savons «durs»;
- soit des agents dispersants des savons «durs».

L'utilisation du savon comme agent détersif principal pour le lavage du linge en machine à laver automatique présente en outre l'inconvénient, lorsque l'on opère en eau adoucie et quel que soit le moyen pour obtenir cet adoucissement de l'eau, de donner naissance à un abondant volume de mousse.

Des études systématiques et très poussées en laboratoire de telles formulations ont été entreprises par un groupe de chercheurs de l'«Eastern Regional Research Laboratory» et publiés dans une série de 17 articles (Journal of the American Oil Chemists Society - 1972-1976).

Mais les formulations obtenues ne peuvent vraisemblablement pas être utilisées en machine à laver en raison d'une formation de mousse trop abondante si la dispersion des savons calcaires est efficace.

Enfin, d'autres auteurs ont préconisé l'utilisation avec le savon d'un mélange à action synergique qui peut être constitué d'un détergent amphotère et d'un sel d'un acide polycarboxylique linéaire.

Outre le prix de ces détergents à action synergique, ces produits, en particulier l'acide phosphonique carboxylé, sont tous des composés synthétiques dont la biodégradabilité et les effets écologiques et dermatologiques sont mal connus.

La présente invention a pour objet de nouvelles compositions contenant au moins 60% de savon ne présentant pas les inconvénients susmentionnés. Les compositions selon l'invention allient à un bon pouvoir dispersant des savons durs, un bon pouvoir détergent et un excellent pouvoir régulateur du volume de mousse apprécié en machine à laver automatique, tout en répondant aux critères écologiques, la formule ne contenant qu'une quantité infime d'agent dispersant hémisynthétique, et au critère économique, la faible quantité d'agent dispersant par rapport au savon permettant d'obtenir un produit bon marché.

La composition détergente en poudre selon l'invention destinée principalement au lavage automatique est caractérisée en ce qu'elle contient au moins 60% en poids de savon, et au plus 10% d'un mélange d'agents tensio-actifs comprenant 1 à 3% d'au moins un agent tensio-actif non ionique et de 9 à 7% d'au moins un agent tensio-actif anionique, le reste de la composition comprenant au moins un ingrédient choisi parmi les adjuvants alcalins de détergence, les agents de blanchiment, les azurants optiques, les parfums, les agents anti-redéposition, les enzymes, etc. . .

De préférence, le mélange d'agents tensio-actifs comprend entre 1,5 et 3% d'agent tensio-actif non ionique, de préférence 2%, et de 7 à 8% d'agent tensio-actif anionique, de préférence

7,5%, ces % étant calculés en poids par rapport à la composition totale de la poudre.

Tous les savons d'acides gras sont conformes à la présente invention mais on utilise de préférence les sels de sodium, de potassium et NR_4 (R étant H ou un radical alkyle), d'acides gras supérieurs ($\text{C}_{10} - \text{C}_{20}$) seuls ou en mélanges de compositions bien déterminées. Des savons de sodium particulièrement intéressants sont ceux dérivés des acides gras d'origine naturelle, et l'on utilise de préférence ceux obtenus à partir d'huile de noix de coco, de suif, ou d'huile de palme. L'huile de noix de coco comprend principalement des mélanges d'acides gras de C_8 à C_{18} saturés dans les proportions suivantes:

C_8	: 8%
C_{10}	: 7%
C_{12}	: 48%
C_{14}	: 17%
C_{16}	: 9%
C_{18}	: 2%

ainsi que des faibles quantités des acides non saturés suivants: acide oléique: 1% acide linoléique: 2%

Les savons dérivés du suif comprennent des acides gras dans une autre proportion. Par savon dérivé du suif, on comprendra les savons comprenant principalement les acides gras suivants:

acide stéarique	21,6
oléique	40,5
palmitique	25,9
myristique	2,9
laurique	0,07

On peut également utiliser d'autres mélanges ayant des proportions analogues, tels sont les acides gras provenant des différents suifs animaux et du saindoux. Les acides gras d'huile de noix de coco contiennent peu d'acides gras insaturés et de ce fait se conservent bien sans traitement spécial. Il n'en est pas de même en ce qui concerne les acides dérivés du suif dont une certaine partie est insaturée. Il est alors courant de les hydrogéner pour obtenir une meilleure conservation au stockage avant l'utilisation.

Les agents tensio-actifs non ioniques sont principalement des produits de condensation d'oxydes d'alcoylène avec divers composés hydroxylés, comme par exemple les alkylphénols et les alcools aliphatiques, ou plus généralement des composés dont l'atome d'hydrogène est mobile.

On utilisera donc des agents tensio-actifs non ioniques appartenant à l'une des catégories chimiques indiquées ci-dessous.

1. Produits de condensation d'un oxyde d'alcoylène et plus particulièrement l'oxyde d'éthylène, avec des alcools aliphatiques ayant de 8 à 20 atomes de carbone, présentant une configuration en chaîne droite ou ramifiée. De tels composés peuvent être obtenus facilement et économiquement à partir de nombreuses matières premières naturelles telles que, de préférence mais non exclusivement, les huiles de noix de coco, et de palme, le suif, etc. . .

On utilisera par exemple, un produit de condensation avec l'oxyde d'éthylène d'un alcool dérivé de l'huile de noix de coco, le nombre de molécules d'oxyde d'éthylène combinées par molécule d'alcool étant de 4 à 50 et de préférence de 25 à 50. L'alcool mentionné est en fait un mélange d'alcools dérivés des acides gras de l'huile de noix de coco, correspondant à une fraction $\text{C}_{10} - \text{C}_{16}$ obtenu par distillation du mélange total d'alcools. D'autres produits très appréciés dans la présente invention sont les produits de condensation de l'oxyde d'éthylène avec des alcools gras dérivés du suif, le nombre de molécules d'oxyde d'éthylène par molécule d'alcool étant de 4 à 50.

2. Produits de condensation d'un oxyde alcoylène et plus particulièrement l'oxyde d'éthylène avec des alkylphénols ou des dialkylphénols contenant un radical alkyle allant de 4 à 16 atomes de carbone, et présentant une configuration droite ou ramifiée, le rapport du nombre de molécules d'oxyde d'éthylène combinées par molécules d'alkylphénol étant en général de 5 à 50.

Parmi ces produits, l'un d'eux est particulièrement utilisé dans la pratique: c'est le produit de condensation du nonylphénol avec 5 à 25 molécules d'oxyde d'éthylène. D'autres produits de cette catégorie sont par exemple, les produits de condensation du dodécylphénol avec 12 molécules d'oxyde d'éthylène, et du diisooctylphénol avec 15 molécules d'oxyde d'éthylène.

3. Produits de condensation d'un oxyde d'alcoylène et plus particulièrement l'oxyde d'éthylène avec le produit de condensation, constituant une masse hydrophobe, de l'oxyde de propylène avec le propylèneglycol.

4. Produits de condensation d'un oxyde d'alcoylène, et plus particulièrement, l'oxyde d'éthylène avec le produit provenant de la réaction de l'oxyde de propylène avec l'éthylène diamine. Cette classe de produits comprend toute une gamme de produits dont les propriétés varient avec le rapport des éléments hydrophiles/hydrophobes dans la molécule.

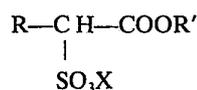
5. Produits de condensation d'un mono-oxyde d'alcoylène et plus particulièrement l'oxyde d'éthylène avec les amides ou les éthanolamides ou les diéthanolamides d'acides gras.

Les amides utilisées sont des amides d'acides gras dont le nombre d'atomes est compris entre 8 et 20. Les acides peuvent être obtenus à partir de produits naturels tels que de préférence mais non exclusivement, l'huile de noix de coco, l'huile de palme, le suif. Les produits que l'on utilise de préférence sont les produits de condensation de l'oxyde d'éthylène avec les amides des acides gras du suif ou ceux du coprah.

Le nombre de molécules d'oxyde d'éthylène par rapport à une molécule d'amide varie de 4 à 20.

Les agents tensio-actifs anioniques utilisés sont des sels de dérivés d'acides gras sulfonés.

Parmi ces agents tensio-actifs anioniques, on utilisera de préférence la catégorie de produits qui donne les meilleurs résultats d'ensemble pour la poudre détergente de l'invention. Ce sont les α -sulfonates à caractère alcalin d'esters d'acides gras répondant à la formule suivante:

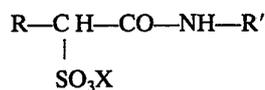


dans laquelle R est un radical alkyle à chaîne linéaire contenant de 6 à 20 atomes de carbone, R' est un radical alkyle inférieur, plus particulièrement méthyle, éthyle, propyle, butyle, hexyle, et leurs isomères, X est un métal alcalin ou un cation d'ammonium, de nomoéthanolamine et de diéthanolamine.

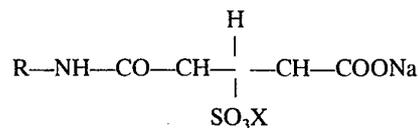
Les α -sulfonates d'esters d'acides gras sont obtenus à partir d'acides gras saturés purs ou en mélanges. Les acides gras purs utilisés de préférence sont l'acide stéarique, l'acide palmitique. Les mélanges d'acides gras utilisés de préférence sont les acides gras du suif hydrogéné et les acides gras de l'huile de palme hydrogéné.

Les α -sulfonates des esters qui conviennent particulièrement bien sont obtenus à partir des matières grasses naturelles (suif, etc. . .) selon les procédés classiques. On peut également utiliser les sels d'autres dérivés d'acides gras sulfonés, tels que:

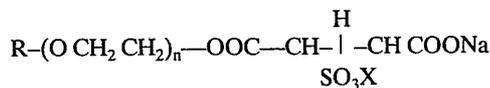
– sels d'amides d'acide gras α -sulfonés répondant à la formule:



– sels de N-alkyl sulfosuccinamates répondant à la formule:



– sels de sulfosuccinates oxyéthylénés répondant à la formule:



R, R' et X ayant les mêmes significations que celles indiquées dans la formule de l' α -sulfonate des esters d'acides gras, et n étant un nombre entier plus grand ou égal à 10.

Ces sels de différents dérivés d'acides gras sont également obtenus à partir des matières grasses naturelles (suif, huile de palme, etc. . .) selon les procédés classiques.

La composition selon l'invention contient en outre au moins un adjuvant alcalin de détergence jouant principalement le rôle d'unique «builder», notamment un silicate de sodium, le rap-

port $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}}$ étant de préférence de l'ordre de 1,6. D'autres

produits jouant également le rôle de «builder» peuvent également être utilisés. De tels produits sont le carbonate de sodium, le citrate de sodium, le silicoaluminat de sodium, le nitrilotriacétate de sodium, ou encore le tripolyphosphate de sodium.

Le rapport en poids du silicate de sodium, ou éventuellement d'un produit similaire, à l'ensemble de la composition détergente varie entre 6 et 15%, et il est de préférence de 7,5%.

Selon l'usage de la composition détergente, une quantité plus ou moins importante d'autres constituants, outre ceux indiqués constituant le mélange d'agents tensio-actifs, seront ajoutés. Les compositions détergentes destinées à la lessive de linge blanc peuvent contenir un agent de blanchiment peroxydé, en particulier un perborate de métal alcalin, dans une proportion par rapport au poids de la composition totale pouvant varier de 0 à 23%, et de préférence 20.

Dans certaines formulations ne comportant pas de perborate, la teneur en savon sera de préférence de 80%, tel est le cas de compositions destinées au lavage de textiles synthétiques ou de tissus de couleurs.

On peut également utiliser d'autres additifs usuellement inclus dans les compositions détergentes, à savoir des azurants optiques, des parfums légers, des enzymes, des agents antiredéposition, on utilisera de préférence la carboxy-méthylcellulose. Comme azurants optiques, on peut utiliser les produits suivants: imidazolones, dibenzimidazoles, benzoxazoles, etc. . .

La proportion de ces additifs dans la composition détergente ne dépasse pas 3%, plus couramment 1,5% – 1,9% par rapport au poids total de la composition.

Les agents tensio-actifs non ioniques sont de très bons agents de dispersion des savons «durs» et certains d'entre eux sont excellents, même lorsqu'ils sont utilisés à un faible dosage, tel que quelques % par rapport au poids du savon. Le pouvoir de dispersion peut être évalué par différentes méthodes décrites dans la littérature, à savoir la mesure turbidimétrique par spectrophotométrie (décrite par C. Borstla), la méthode de Borghetty-Bergmann (Journal of the American Oil Chemists' Society – vol. 27 (1950)), celle de Harbig, enfin celle de Schönfeldt (Chem. Phys. Appl. Surface Active Subst. Prsc. Int. Congr. 4th, vol. 3 (1964)), légèrement modifiée en vue d'obtenir une meilleure reproductibilité des résultats. C'est cette méthode titrimétrique qui a été utilisée pour l'évaluation du

pouvoir de dispersion des différents agents tensio-actifs utilisés dans l'invention.

Les différents échantillons de produits indiqués dans le

tableau 1 ont été testés selon la méthode décrite par Schönfeldt, d'une part avec une solution d'oléate de sodium à 1 g/l dans une eau de dureté 27° F

Tableau I

Evaluation des agents tensio-actifs non ioniques en tant qu'agents dispersants des savons calcaires

Classe de l'agent tensio-actif	Structure chimique	Oléate de sodium 1 g/l 27° français		Savon 1 g/l 27° français		
		% par rapport à l'oléate de Na	% dispersion	% par rapport au savon	% dispersion	
Alcools gras oxyéthylénés	Alcool gras C ₁₈ 11 O. E.*	2,5	96	2,5	100	
	Alcool gras C ₁₄ 12 O. E.	2,5	98	3	98,5	
	Alcool gras C ₁₈ 25 O. E.	2,8	98	3	100	
	Alcool gras C ₁₈ 50 O. E.	2,8	98,5	3	97	
	Alcool gras C ₆ -C ₁₈ 25 O. E.	3	100	3,5	100	
	Alcool gras C ₁₆ -C ₂₀ 50 O. E.	3	97	4	100	
	Alkylphénols oxyéthylénés	Nonylphénol 9 O. E.	3	97	4	100
		Nonylphénol 11 O. E.	3	100	3,5	100
		Nonylphénol 14 O. E.	3	99	3	98,5
Nonylphénol 25 O. E.		2,5	100	2,5	97	
Nonylphénol 50 O. E.		2,5	98	4	95,5	
Octylphénol 40 O. E.		3,2	98,5	4	100	
Amides grasses oxyéthylénées	Monoéthanolamide de coprah 10 O. E.	2,5	98,5	3	99	
	Diéthanolamide de coprah 12 O. E.	2,8	99	3,2	98,5	
Polypropylèneglycol polyoxyéthyléné	80% O. P. ** 20% O. P.	3	100	4,5	100	

* O. E. = oxyde d'éthylène

** O. P. = oxyde de propylène

45

(270 ppm CaCO₃), d'autre part avec une solution de savon à 1 g/l dans une eau de dureté également à 27° F.

On peut constater que la plupart des produits essayés sont d'excellents agents dispersants des savons calcaires et ceci en faible proportion par rapport au savon engagé. En général, les résultats obtenus avec l'oléate de sodium sont très proches de ceux obtenus avec le savon avec toutefois, une dispersion très légèrement inférieure dans le cas du savon pour un même pourcentage d'agent tensio-actif non ionique.

Les meilleurs résultats sont obtenus avec les alcools gras oxyéthylénés, les amides grasses oxyéthylénées et les nonylphénols oxyéthylénés. Il ne semble pas que la longueur des chaînes oxyéthylénées ait une grande influence sur le pouvoir dispersant de ces différents composés. Il en est de même de la longueur des chaînes alkyle de ces différents composés oxyéthylénés.

Ces essais permettent de conclure que l'adjonction de 2,5 à 4% d'alcools gras oxyéthylénés, de nonylphénols oxyéthylénés ou d'amides grasses oxyéthylénées par rapport au savon suffit pour obtenir une dispersion satisfaisante des savons calcaires dans le cas du savon à 1 g/l dans de l'eau à 27° français.

Les agents tensio-actifs du type anionique, plus particulièrement les esters méthyliques et éthyliques d'acides gras α-sulfo-

nés sont évalués en tant qu'agent dispersant des savons durs par la même méthode avec la même solution de savon et une eau de même dureté que celle indiquée précédemment.

50 Les résultats sont rassemblés dans le tableau II.

Esters	% d'ester par rapport au savon	% dispersion
55 Ester méthylique de l'α-sulfonate de sodium de l'acide palmitique	10%	70%
	20%	94%
	25%	94,5%
60 Ester éthylique de l'α-sulfonate de sodium de l'acide palmitique	10%	68,25%
	20%	92,5%
	25%	97%
65 Ester méthylique de l'α-sulfonate de sodium de l'acide stéarique	10%	50,5%
	20%	95,5%
	25%	98%
Ester éthylique de l'α-sulfonate de sodium de l'acide stéarique	10%	47,5%
	20%	82,5%
	25%	95,5%

Cette catégorie d'agents tensio-actifs anioniques est beaucoup moins efficace du point de vue de la dispersion des savons calcaires que les agents tensio-actifs non ioniques faisant l'objet du tableau I. C'est ainsi qu'ils doivent être utilisés dans des proportions beaucoup plus importantes (25% par rapport au savon au lieu de 3%).

Mais ces esters α -sulfonés sont loin d'être dénués d'intérêt dans le cadre de la présente invention car ils confèrent à la formulation à base de savon à laquelle ils sont associés un excellent pouvoir détergent comme on peut le remarquer dans le tableau III.

Dans ce même tableau on peut constater, contre toute attente, que les produits de condensation oxyéthylénés ne confèrent pas auxdites formulations un pouvoir détergent élevé à moins d'en utiliser des quantités très supérieures (7,5%) à celles nécessaires à la dispersion des savons durs (3%).

L'efficacité du pouvoir détergent des formulations s'effectue par mesure de la réflexion exprimé en % (après lavage) de tissus de coton comportant des salissures normalisées EMPA No 101 et/ou de bandes combinées EMPA No 103 composés des 8 coupons de tissus de coton suivants:

- coton blanchi, sans azurage optique
- coton avec salissure normalisée EMPA
- coton sali de sang
- coton sali de cacao
- coton sali de sang/lait/encre de chine
- coton teint de noir de soufre
- coton écru
- coton sali de vin rouge.

Ces mesures s'effectuent au moyen de l'appareil Elrepho-Zeiss (longueur d'onde 460 nm, standard de référence MgO = 100%).

Le lavage est effectué dans une machine automatique dans les conditions suivantes:

Prélavage: 60° C
 Lavage: 95° C (cuisson)
 Charge: 2 kg de linge sec naturellement souillé
 rapport de charge: 1:14
 rapport de bain: 1:6
 dosage du détergent: 5 g/litre
 eau de dureté ajustée à une valeur de 25° français
 durée totale du lavage: environ 80 minutes.

En ce qui concerne l'évaluation du pouvoir moussant, la méthode de Ross-Miles a été utilisée. Au cours des opérations de lavage, la formation de mousse a été évaluée de façon qualitative.

Différents tests d'efficacité (détergence et contrôle de mousse) ont été effectués sur des formulations à base de savon contenant:

- soit un alcool gras oxyéthyléné
- soit des esters méthyliques d'acides gras α -sulfonés
- soit un mélange en proportions variables de ces deux catégories d'agents tensio-actifs.

Les compositions et les résultats de ces tests sont rassemblés dans le tableau III.

Tableau III

Essai No	1	2	3	4
Savon*	60	60	60	60
5 Alcool gras (C ₁₆ -C ₂₀) oxyéthyléné (50 O. E.)	7,5	-	3,75	1
Esters méthyliques d'acides gras α -sulfonés				
10 (50% acide palmitique) (50% acide stéarique)	-	7,5	3,75	8
Silicate de sodium	7,5	7,5	7,5	8
15 Perborate de sodium	23,1	23,1	23,1	17,1
Additifs	1,9	1,9	1,9	1,9
carboxyméthylcellulose: 1				
EDTA:	0,5			
20 Azurants optiques:	0,2			
Parfum:	0,1			
Huile de vaseline	0,1			
Pouvoir détergent** (réflexion)	57,6	59,2	54,8	53,9
25 sur tissu à salissure normalisée EMPA No 101				
Mousse contrôlée	bon	médio-bon cre	médio-cre	

* la composition des formulations 1 à 4 donnée en % (poids)
 ** à titre de comparaison, le pouvoir détergent moyen d'une poudre à laver synthétique est de 56,75.

Il ressort après examen de ce tableau que ces formules présentent des inconvénients.

La formule 1 bien que donnant des résultats assez satisfaisants du point de vue du contrôle de la mousse présente un pouvoir détergent moyen. Elle comporte une trop forte teneur en agent tensio-actif non ionique faisant appel à des dérivés de base d'origine pétrochimique, ce qui représente un inconvénient pour une formulation à base de savon à caractère écologique. La diminution de cette quantité de l'agent tensio-actif non ionique provoque une diminution correspondante du pouvoir détergent.

La formule 2 bien que présentant un excellent pouvoir détergent et contenant un agent tensio-actif anionique obtenu à partir d'acides gras d'origine naturelle, présente le grave inconvénient de former une mousse abondante, ce qui risque de poser de sérieux problèmes dans le cas d'une utilisation de la formule en eau douce.

La formule 3 contenant, outre le savon, un mélange de 50% d'agent tensio-actif non ionique et de 50% d'agent tensio-actif anionique, présente, contrairement à ce que l'on pouvait logiquement prévoir, un pouvoir détergent très médiocre.

La formule 4 qui, bien que comportant comme la formule No 2 une proportion importante d'agent tensio-actif anionique (ester d'acide gras sulfoné) en combinaison avec une faible quantité d'agent tensio-actif non ionique (1%) présente non seulement un pouvoir détergent médiocre, mais également un volume de mousse trop important.

Par contre, les formulations selon la présente invention ne présentent pas ces inconvénients grâce à un choix judicieux des proportions et de la nature des agents tensio-actifs incorporés au savon.

Elles permettent ainsi d'obtenir un bon pouvoir détergent, tout en maintenant un volume de mousse contrôlé même en eau douce.

Les formules de la présente invention sont destinées à la fabrication de détergent, notamment sous forme de poudre atomisée, suivant les techniques connues.

Les constituants de la base détergente sont mis en suspension aqueuse à 75–80° C pour obtenir une bouillie qui est ensuite pulvérisée dans un courant d'air chaud à l'intérieur d'une tour de séchage. Le produit final est sous forme d'une poudre sèche de faible densité qui est très facilement soluble.

Les exemples non limitatifs suivants illustrent les formules de compositions détergentes faisant l'objet de la présente invention.

Exemple 1

On prépare par atomisation la composition détergente répondant à la formulation suivante, les pourcentages étant donnés en poids:

Savon de suif	60
Monoéthanolamide de coprah à 10 molécules d'oxydes d'éthylène	2,1
Sels de sodium des esters méthyliques α -sulfonés des acides stéarique et palmitique: 50–50	7,5
Silicate de sodium	7,5
Perborate de sodium	21
<i>Additifs</i>	
Carboxyméthylcellulose (CMC)	1
Acide éthylènediamine tétraacétique (EDTA)	0,5
Azurant optique	0,2
Parfum	0,2
	<hr/>
	100

Le pouvoir détergent de cette formulation est excellent tel que le relève la valeur de la réflexion qui est de 59,1 sur le tissu à salissure normalisée EMPA No 101 (prélavage 60° C – lavage à 95° C dans une eau de dureté de 25° français).

De plus, le lavage est régulier et le volume de mousse est parfaitement contrôlé aux trois températures de lavage utilisées (40–60–95° C) et dans des eaux de duretés différentes (de 0 à 25° français).

En ce qui concerne l'endommagement du linge, on constate, qu'après 25 lavages en machine automatique (60/95° C), la diminution de la résistance à la traction est de 8,4% alors que dans les mêmes conditions cette valeur est de 10,2% pour un détergent synthétique commercial et réputé performant. Les résidus d'incinération après 25 lavages et les incrustations organiques (savon calcaire) ont été évalués comme étant faibles.

La composition présente également une très bonne solubilité dans l'eau aux diverses températures de lavage.

Exemple 2

On prépare par atomisation la composition détergente répondant à la formulation suivante:

Savon de suif	60
Monoéthanolamide de coprah à 10 molécules d'oxydes d'éthylène	2,1
Sels de sodium des esters méthyliques α -sulfonés des acides stéarique et palmitique: 50–50	7,5
Silicate de sodium	7,5
Perborate de sodium	20,73
Enzyme (alcalase)	0,27

<i>Additifs</i>	
Carboxyméthylcellulose (CMC)	1
Acide éthylènediamine tétraacétique (EDTA)	0,5
Azurant optique	0,2
Parfum	0,2
	<hr/>
	100

La formulation précédente qui contient 0,27% d'enzyme a été évaluée du point de vue de son pouvoir détergent sur différents types de salissures en comparaison avec un détergent synthétique commercial contenant du perborate et des enzymes. Les bandes combinées EMPA No 103 ont été utilisées pour ces tests de lavage. Les résultats présentés dans le tableau No IV sont donnés en pourcentage de réflexion obtenus sur les différents types de salissures (moyenne de 4 essais de lavage).

Tableau IV

Valeurs de réflexion

température de lavage: pré-lavage 60° C – lavage 95° C (dureté de l'eau 25° F)	Formulation Ex. No 2	Détergent synthétique commercial
Lessive 5 g/l		
Coton blanchi	100	100
<i>Salissure pigmentaire:</i>		
salissure EMPA normalisée	59,5	60,37
<i>Salissures albumineuses:</i>		
sang	93,12	93,25
cacao	63,37	63
sang/lait/encre de chine	40,37	46,12
<i>Salissures blanchissables:</i>		
noir immédiat	55,25	53
coton écru	81	79,62
vin rouge	97	95,25
Somme de toutes les salissures	589,61	590,61
Somme de toutes les salissures albumineuses	196,86	202,37
Somme de toutes les salissures blanchissables	233,25	227,87

Les valeurs obtenues sont très proches pour les deux détergents.

Exemple 3

On prépare une composition détergente similaire à celle de l'exemple 1 dans laquelle l'amide gras oxyéthyléné est un monoéthanolamide de l'acide laurique condensé avec 15 molécules d'oxyde d'éthylène. Les propriétés obtenues sont similaires.

Exemple 4

On prépare une composition détergente similaire à celle de l'exemple 1 dans laquelle l'amide gras oxyéthyléné est un monoéthanolamide du suif hydrogéné condensé avec 10 molécules d'oxyde d'éthylène.

Exemple 5

On prépare une composition détergente similaire à celle de l'exemple 1 dans laquelle l'amide gras oxyéthyléné est un diéthanolamide des acides gras dérivés de l'huile de noix de coco condensé avec 12 molécules d'oxyde d'éthylène.

Exemple 6

On prépare une composition détergente répondant à la formule suivante:

Savon de suif	60
Alcool gras oxyéthyléné	
C ₁₆ - C ₂₀ - 50 O. E.	3
Sels de sodium des esters méthyliques	
α-sulfonés des acides stéarique	
et palmitique: 50-50	7
Silicate de sodium	7
Perborate de sodium	21,1
<i>Additifs</i>	
Carboxyméthylcellulose (CMC)	1
Acide éthylènediamine tétraacétique (EDTA)	0,5
Azurant optique	0,2
Parfum	0,2
	<hr/>
	100

L'alcool gras oxyéthyléné utilisé est un mélange d'alcools gras en C₁₆ - C₂₀ condensé avec 50 molécules d'oxyde d'éthylène.

Le pouvoir détergent de cette formulation est également très bon tel que le révèle la valeur de la réflexion qui est supérieure à 58% sur le tissu à salissure normalisée EMPA No 101.

La lavage est régulier et le volume de mousse est parfaitement contrôlé aux trois températures de lavage utilisées (40-60-95° C) et ceci dans des eaux présentant des degrés de dureté différents.

Exemple 7

On prépare la formulation de l'exemple 1 dans laquelle on remplace les sels de sodium des esters méthyliques α-sulfonés des acides stéarique et palmitique par les sels de sodium des esters éthyliques α-sulfonés des acides correspondants.

Exemple 8

On prépare la formulation de l'exemple 1 dans laquelle on remplace les sels de sodium des esters méthyliques α-sulfonés des acides stéarique et palmitique par les sels de sodium des esters méthyliques α-sulfonés des acides gras dérivés du suif hydrogéné.

Exemple 9

On prépare la formulation de l'exemple 1 dans laquelle on remplace les sels de sodium des esters méthyliques α-sulfonés des acides stéarique et palmitique par les sels de sodium des esters méthyliques α-sulfonés des acides gras dérivés de l'huile de palme hydrogénée.

Exemple 10

On utilise dans toutes les formulations des exemples 1 à 9 au lieu d'un savon de suif, un mélange de savons tels que:

- savon de suif	43,2%
- savon de coprah	16,8%

les pourcentages se rapportant comme dans les exemples ci-dessus à l'ensemble de la composition.

Exemple 11

On utilise dans toutes les formulations des exemples 1 à 9 au lieu d'un savon de suif, un mélange de savons tels que:

5 - savon de sodium	40%
- savon de potassium	20%

Exemple 12

On prépare une composition détergente répondant à la formulation suivante:

Savon de coprah	60
Monoéthanolamide de coprah à	
10 molécules d'oxydes d'éthylène	2,1
Diéthanolamide α-sulfonée de	
l'acide palmitique	7,5
Silicate de sodium	7,5
Perborate de sodium	21
<i>Additifs</i>	
Carboxyméthylcellulose (CMC)	1
Acide éthylènediamine tétraacétique (EDTA)	0,5
25 Azurant optique	0,2
Parfum	0,2
	<hr/>
	100

Exemple 13

On prépare une composition détergente répondant à la formulation suivante:

Savon de suif	60
Alcool gras oxyéthyléné	
35 C ₆ - C ₁₈ - 25 O. E.	3
Monohydroxyéthanolamide de l'acide	
stéarique α-sulfoné	6,6
Silicate de sodium	7,5
Perborate de sodium	21
40 <i>Additifs</i>	
Carboxyméthylcellulose (CMC)	1
Acide éthylènediamine tétraacétique (EDTA)	0,5
45 Azurant optique	0,2
Parfum	0,2
	<hr/>
	100

Exemple 14

On prépare une composition détergente répondant à la formulation suivante ne comportant pas de perborate:

Savon de suif	80
Monoéthanolamide de coprah	
55 à 10 molécules d'oxydes d'éthylène	2
Sels de sodium des esters méthyliques	
α-sulfonés des acides stéarique et	7,5
palmitique: 50-50	
Silicate de sodium	8,6
60 <i>Additifs</i>	
Carboxyméthylcellulose (CMC)	1
Acide éthylènediamine tétraacétique (EDTA)	0,5
65 Azurant optique	0,2
Parfum	0,2
	<hr/>
	100

Exemple 15

On prépare une composition détergente répondant à la formulation suivante ne comportant qu'une faible quantité de perborate et une plus grande quantité de savon:

Savon de suif	73
Monoéthanolamide de coprah à 10 molécules d'oxydes d'éthylène	2,1
Sels de sodium des esters méthyliques α-sulfonés des acides stéarique et palmitique: 50-50	7,5
Silicate de sodium	7,5
Perborate de sodium	8

Additifs

Carboxyméthylcellulose (CMC)	1
Acide éthylènediamine tétraacétique (EDTA)	0,5
Azurant optique	0,2
Parfum	0,1
Huile de vaseline	0,1

100

Exemple 16

On prépare une composition détergente répondant à la formulation suivante ne comportant qu'une faible quantité de perborate et une plus grande quantité de savon:

⁵ Savon de suif	73
Monoéthanolamide de coprah à 10 molécules d'oxydes d'éthylène	2,1
Sels de sodium des esters méthyliques α-sulfonés des acides stéarique et palmitique: 50-50	7,5
¹⁰ Silicate de sodium	8,5
Perborate de sodium	8

¹⁵ *Additifs*

Acide éthylènediamine tétraacétique (EDTA)	0,5
Azurant optique	0,2
Parfum	0,2

²⁰