

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 594 842**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **87 02267**

⑤1 Int Cl⁴ : C 11 D 1/835 // (C11D 1/835, 1:62, 1:74).

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 20 février 1987.

③0 Priorité : US, 21 février 1986, n° 831,752.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 35 du 28 août 1987.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : COLGATE-PALMOLIVE
COMPANY. — US.

⑦2 Inventeur(s) : Guy Broze et Danielle Bastin.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Lavoix.

⑤4 Compositions détergentes et assouplissantes de blanchissage contenant un complexe salin et procédés les utilisant
pour nettoyer et assouplir des tissus.

⑤7 L'invention concerne une composition détergente de blan-
chissage à utiliser notamment dans le cycle de lavage d'une
machine à laver automatique pour nettoyer et assouplir le
linge.

La composition comprend un macro-complexe salin d'un
surfactif non ionique à terminaison acide et d'un agent assou-
plissant du type sel cationique d'ammonium quaternaire, ce
macro-complexe salin s'hydrolysant lentement par addition à
un bain aqueux de lavage en libérant l'agent assouplissant
quaternaire pour que celui-ci se dépose sur le linge et l'assou-
plisse. En général, la composition est liquide et non aqueuse et
comprend un adjuvant de détergence en suspension dans un
surfactif non ionique liquide.

Domaine d'application : Produits détergents.

FR 2 594 842 - A1

D

La présente invention concerne des compositions liquides non aqueuses pour le traitement des tissus. En particulier, la présente invention concerne des compositions détergentes liquides non aqueuses de blanchissage qui ont de bonnes propriétés de détergence et d'assouplissement et qui sont stables vis-à-vis de la séparation de phases et de la gélification et peuvent être versées facilement, ainsi que l'utilisation de ces compositions pour nettoyer et assouplir des tissus salis.

Plus particulièrement, la présente invention concerne une composition détergente-assouplissante liquide et un procédé pour nettoyer et assouplir des tissus au cours du cycle de lavage d'une opération de blanchissage. Spécifiquement, la présente invention concerne des compositions détergentes-assouplissantes faites pour être utilisées dans le cycle de lavage d'une opération de blanchissage, ces compositions comprenant un surfactif non ionique à terminaison acide et un composé d'ammonium quaternaire cationique dispersable dans l'eau comme agent assouplissant, ainsi qu'un surfactif non ionique.

On connaît dans l'art des compositions utiles pour traiter les tissus afin d'améliorer leurs caractéristiques de souplesse et de toucher

Lorsqu'ils sont utilisés pour le blanchissage domestique, les assouplissants textiles sont généralement ajoutés à l'eau de rinçage pendant le cycle de rinçage dont la durée n'est que d'environ 2 à 5 minutes. Par conséquent, il faut que le consommateur surveille l'opération de blanchissage ou prenne d'autres précautions pour faire en sorte que l'assouplissant textile soit ajouté au bon moment. Ceci oblige le consommateur à revenir près de la machine à laver jus-

te avant ou au début du cycle de rinçage de l'opération de lavage, ce qui est évidemment astreignant pour le consommateur. De plus, il faut veiller tout particulièrement à employer une quantité correcte de l'assouplissant textile afin d'éviter un dosage excessif qui peut rendre les vêtements hydrophobes en déposant un film graisseux sur la surface des tissus et également conférer un certain degré de jaunissement aux tissus.

10 Pour solutionner les problèmes évoqués ci-dessus, il est connu d'utiliser des assouplissants textiles qui sont compatibles avec les détergents de blanchissage courants, de sorte que les assouplissants peuvent être associés aux détergents dans un seul emballage pour être utilisés pendant le cycle de lavage de l'opération de blanchissage. Des exemples de telles compositions assouplissant les tissus ajoutées au cycle de lavage sont décrits dans les brevets des E.U.A. N° 3 351 438, 3 660 286 et 3 703 480, et beaucoup d'autres. En général, ces compositions assouplissant les tissus pour cycle de lavage contiennent un agent assouplissant textile du type composé cationique d'ammonium quaternaire ainsi que d'autres ingrédients qui rendent les composés assouplissants compatibles avec les détergents de blanchissage courants.

25 On trouve dans l'art de nombreuses descriptions concernant des compositions détergentes contenant des agents assouplissants cationiques, y compris les agents assouplissants du type composé d'ammonium quaternaire, et des composés tensio-actifs non ioniques. On peut citer, comme étant représentatifs de cette technique, les brevets des E.U.A. N° 4 264 457, 4 239 659, 4 259 217, 4 222 905, 3 951 879, 3 360 470, 3 351 483, 3 644 203, etc. De plus, les brevets des

E.U.A. N° 3 537 993, 3 583 912, 3 983 079, 4 203 872
et 4 264 479 décrivent spécifiquement des associations
d'un agent tensio-actif non ionique, d'un agent assou-
plissant textile cationique et d'un autre surfactif ou
5 modificateur ionique tel qu'un surfactif zwitterioni-
que, un surfactif amphotère, etc.

Bien que beaucoup de ces compositions de
l'art antérieur donnent des résultats satisfaisants de
nettoyage et/ou d'assouplissement dans de nombreuses
10 conditions différentes, elles présentent encore l'in-
convénient de ne pas produire un assouplissement cor-
rect, c'est-à-dire comparables à celui des assouplis-
sants ajoutés au cycle de rinçage.

Le brevet des E.U.A. N° 3 920 565 décrit une
15 composition liquide d'assouplissant textile pour cycle
de rinçage contenant 2 à 15 % d'un agent assouplissant
textile cationique et 0,5 à 4,0 % d'un sel de métal
alcalin d'un acide gras ayant 16 à 22 atomes de carbo-
ne (savon) et, éventuellement, jusqu'à 2 % d'un émul-
20 sionneur non ionique, le reste étant de l'eau. Les
composés cationiques préférés sont les chlorures de
di(alkyle supérieur)-diméthyl-ammonium, bien que des
composés quaternaires à un seul groupe alkyle
supérieur soient aussi mentionnés.

Il est généralement admis dans l'art que les
25 composés d'ammonium quaternaire à un seul groupe al-
kyle supérieur, tels que le chlorure de stéaryl-tri-
méthyl-ammonium, sont, de par leur solubilité rela-
tivement faible dans l'eau, des agents assouplissants
moins efficaces que les agents assouplissants catio-
30 niques quaternaires à deux groupes alkyle supérieurs
(voir, par exemple, le brevet des E.U.A. N° 4 326 965)
et, par conséquent, il a été suggéré de les employer,
pour un usage comme assouplissants textiles pour cycle

de rinçage, en association avec, par exemple, des détergents anioniques tels que des savons d'acides gras avec lesquels ils sont capables de former des complexes assouplissants.

5 On sait également, d'après le brevet des
E.U.A. N° 3 997 453, que des compositions stables
assouplissant les tissus, présentant une dispersa-
bilité améliorée dans l'eau froide qui est utilisée
10 dans le cycle de rinçage, sont obtenues avec un com-
posé cationique d'ammonium quaternaire, comme agent
assouplissant unique, et un sulfonate anionique à un
rapport en poids des composés cationique:anionique
d'environ 80:1 à 3:1. Ce brevet mentionne des composés
15 assouplissants cationiques quaternaires tant à un qu'à
deux groupes alkyle supérieurs et mentionne également
des alkylbenzène-sulfonates comme composés anionique.
Selon ce brevet, l'addition de quantités mineures du
sulfonate anionique à des dispersions aqueuses de la
20 quantité en excès de l'agent assouplissant quaternaire
réduit la viscosité de la dispersion et donne un li-
quide homogène qui peut se disperser facilement dans
l'eau froide (c'est-à-dire l'eau utilisée dans le
cycle de rinçage d'une machine à laver automatique).

25 Comme mentionné ci-dessus, cependant, il est
reconnu depuis un certain temps qu'il serait très sou-
haitable pour des raisons de commodité d'utiliser la
composition assouplissant les tissus en même temps que
le détergent dans le cycle de lavage de la machine à
laver.

30 Le brevet des E.U.A. 4 222 905 décrit des
compositions détergentes de blanchissage qui peuvent
être sous forme liquide et qui sont préparées à partir
de certains surfactifs non ioniques et de certains
surfactifs cationiques, y compris des composés d'am-

monium quaternaire à un seul groupe alkyle supérieur tels qu'un halogénure de (alkyle de suif)-triméthylammonium, à un rapport en poids des composés non ionique:cationique de 5:1 à environ 1:1. Ce brevet fait savoir qu'il faut minimiser la proportion des matières génératrices d'anions et de préférence les supprimer totalement.

Le brevet des E.U.A. N° 4 239 659 décrit des compositions détergentes à surfactif mixte non ionique/cationique dont le rapport en poids des composés non ionique:cationique est d'environ 1:1 à 40:1 et dans lesquelles le surfactif non ionique est limité à la classe de ceux qui ont un rapport hydrophile-lipophile (HLB) d'environ 5 à environ 17 et le surfactif cationique est limité à la classe des composés d'ammonium quaternaire à un seul groupe alkyle supérieur dont le groupe alkyle supérieur compte environ 20 à environ 30 atomes de carbone. Ce brevet déclare d'une façon générale que d'autres composants auxiliaires peuvent être incorporés en leurs proportions classiquement établies pour un usage pratique, étant spécifié que ces proportions s'échelonnent d'environ 0 à environ 40 %. Il est donné une vaste liste de composants auxiliaires, comprenant des co-surfactifs non ioniques semi-polaires, anioniques, zwitterioniques et ampholytiques, des adjuvants de détergence, des colorants, des charges, des enzymes, des agents de blanchiment et beaucoup d'autres. Il n'est pas fait état de surfactifs anioniques et aucun exemple n'en utilise; cependant, il est déclaré que les co-surfactifs doivent être compatibles avec les composés non ionique et cationique et qu'il peut s'agir de n'importe lesquels des surfactifs anioniques décrits dans le brevet des E.U.A. N° 4 259 217.

On connaît également bien dans l'art des compositions détergentes liquides non aqueuses à base de surfactif non ionique pour gros travaux de blanchissage. 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 décrit par exemple dans les brevets des E.U.A. N° 4 316 812, 3 630 929 et 4 264 466 et les brevets britanniques N° 1 205 711, 1 270 040 et 1 600 981.

Les demandes de brevet français apparentées de la Demanderesse sont les suivantes : N° 85 19510, déposée le 31 Décembre 1985 ; N° 85 04831, déposée le 29 Mars 1985 ; N° 85 05319, déposée le 9 Avril 1985 ; N° 86 11853, déposée le 19 Août 1986 ; et N° 85 15278, déposée le 15 Octobre 1985.

Ces demandes sont axées sur des compositions détergentes liquides non aqueuses de blanchissage à base de surfactif non ionique.

Les détergents liquides sont souvent considérés comme étant plus commodes à employer que les produits secs pulvérulents ou particuliers et ont de ce fait rencontré une large acceptation de la part des consommateurs. Ils se dosent facilement, se dissolvent rapidement dans l'eau de lavage, peuvent être facilement appliqués en solution ou dispersions concentrées sur des zones salies de vêtements à laver et ne produisent pas de poussière, et ils occupent habituellement moins de place à l'entreposage. De plus, il est possible d'inclure dans les formulations des détergents liquides des matières qui ne peuvent supporter des opérations de séchage sans détérioration, matières qu'il serait souvent souhaitable d'utiliser dans la fabrication de produits détergents particuliers. Bien

qu'ils offrent de nombreux avantages par rapport aux produits solides particuliers ou unitaires, les détergents liquides présentent souvent aussi certains inconvénients inhérents auxquels il faut remédier pour obtenir des produits détergents commercialement acceptables. Ainsi, certains de ces produits se séparent à l'entreposage et d'autres se séparent par refroidissement et ne sont pas facilement dispersés de nouveau. Dans certains cas, la viscosité du produit change et il devient soit trop épais pour être versé, soit si fluide qu'il semble aqueux. Certains produits limpides deviennent troubles et d'autres se gélifient au repos.

La Demanderesse s'est intéressée à l'étude du comportement des systèmes à surfactif non ionique liquide contenant une matière particulaire en suspension. Une attention particulière a été portée aux compositions détergentes liquides non aqueuse renforcées de blanchissage et au problème du dépôt de l'adjuvant de détergence et autres additifs de blanchissage en suspension, ainsi qu'au problème de la gélification associée aux surfactifs non ioniques. Ces considérations ont, par exemple, une incidence sur la stabilité du produit, son aptitude à être versé et sa dispersabilité.

On sait que l'un des problèmes majeurs des détergents liquides de blanchissage renforcés par un adjuvant de détergence est leur stabilité physique. Ce problème provient de ce que la densité des particules solides dispersées dans le surfactif non ionique liquide est plus grande que la densité du surfactif liquide.

Par conséquent, les particules dispersées ont tendance à se déposer. Il existe deux solutions de base pour résoudre ce problème de dépôt ou sédimenta-

tion : augmenter la viscosité du liquide non ionique et réduire la dimension particulaire du solide dispersé.

5 On sait que les suspensions peuvent être stabilisées contre la sédimentation par adjonction d'agents épaississants ou de dispersants organiques ou minéraux tels que, par exemple, des substances minérales à très grande surface spécifique comme la silice finement divisée, les argiles, etc., des épaississants
10 organiques tels que les éthers de cellulose, des polymères acryliques et d'acrylamide, des polyélectrolytes, etc. Cependant, ces augmentations de la viscosité des suspensions sont naturellement limitées par la nécessité que la suspension liquide puisse être
15 facilement versée et puisse s'écouler facilement, même à basse température. En outre, ces additifs n'apportent rien aux performances de nettoyage de la composition.

En réduisant la dimension particulaire par
20 broyage, on obtient les avantages suivants :

1. La surface spécifique des particules dispersées est accrue et le mouillage des particules par le véhicule non aqueux (surfactif non ionique liquide) est donc proportionnellement augmenté.
- 25 2. La distance moyenne entre les particules dispersées est réduite, de quoi il résulte un accroissement proportionnel des interaction de particule à particule.

Chacun de ces effets contribue à augmenter la résistance à la gélification au repos et la limite
30 d'écoulement de la suspension, tandis qu'en même temps, le broyage réduit notablement la viscosité plastique.

La limite d'écoulement est définie comme la contrainte minimale nécessaire pour produire une dé-

formation 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 rompt en certains points et l'échantillon commence à s'écouler, mais avec une viscosité apparente très élevée. Si la contrainte de cisaillement est nettement plus grande que la limite d'écoulement, les matières en suspension sont partiellement défloculées par cisaillement et la viscosité apparente diminue. Enfin, si la contrainte de cisaillement est beaucoup plus grande que la limite d'écoulement, les particules dispersées sont complètement défloculées par cisaillement et la viscosité apparente est très basse, tout comme s'il n'y avait pas d'interactions entre particules.

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

Outre le problème de sédimentation ou de séparation de phases, les détergents liquides non aqueux de blanchissage à base de surfactifs non ioniques liquides présentent l'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 particulièrement important dans l'usage courant des machines à laver domestiques automatiques du type européen dans lesquelles l'utilisateur met la composition détergente de blanchissage dans un compartiment distributeur (par exemple un tiroir distribu-

teur) de la machine. Pendant le fonctionnement de la machine, le détergent contenu dans le distributeur est soumis à un courant d'eau froide servant à le transporter dans la masse principale de la solution de lavage. En particulier pendant les mois d'hiver où la composition détergente et l'eau d'alimentation arrivant au distributeur sont particulièrement froides, la viscosité du détergent augmente fortement et il se forme un gel. Il en résulte qu'une certaine quantité de la composition n'est pas complètement expulsée du distributeur pendant le fonctionnement de la machine, et un dépôt de composition s'accumule au cours des cycles de lavage successifs, ce qui oblige finalement l'utilisateur à nettoyer le distributeur avec de l'eau chaude.

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

La tendance qu'ont les compositions détergentes concentrées à se gélifier pendant l'entreposage est aggravée par l'entreposage des compositions dans des zones de stockage non chauffées 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 ont été proposées, par exemple en diluant le surfactif non ionique liquide avec certains solvants réglant la viscosité et certains agents inhibiteurs de gélification, tels que des alcanols inférieurs comme l'alcool éthylique (voir brevet des E.U.A. N° 3 953 380), des formiates et adipates de

métaux alcalins (voir brevet des E.U.A. N° 4 368 147),
l'hexylène-glycol, le polyéthylène-glycol, etc., et en
modifiant et en optimisant la structure des surfac-
tifs non ioniques. Comme exemple de modification des
5 surfactifs non ioniques, un résultat particulièrement
avantageux a été obtenu en acidifiant le groupe termi-
nal de la portion hydroxylique de la molécule non
ionique. Les avantages de l'introduction d'un acide
10 carboxylique à l'extrémité du surfactif non ionique
comprennent une inhibition de la gélification au
moment de la dilution, un abaissement du point de
goutte du surfactif non ionique, et la formation d'un
surfactif anionique par neutralisation dans la liqueur
15 de lavage. L'optimisation de la structure non ioni-
que a porté sur la longueur de chaîne du fragment hy-
drophobe-lipophile et le nombre et la constitution des
motifs oxyde d'alkylène (par exemple oxyde d'éthylène)
du fragment hydrophile. Par exemple, on a constaté
20 qu'un alcool gras en C₁₃ éthoxylé par 8 moles d'oxyde
d'éthylène ne présente qu'une tendance limitée à la
formation de gel.

Néanmoins, il est souhaitable d'améliorer
tant la stabilité que l'inhibition de la gélification
25 dans les compositions liquides non aqueuses de trai-
tement des tissus.

Conformément à la présente invention, une
composition détergente liquide non aqueuse stable très
concentrée de blanchissage, possédant de bonnes pro-
30 priétés de détergence et d'assouplissement des tissus,
est préparée en ajoutant à la composition de petites
quantités efficaces d'un surfactif non ionique à ter-
minaison acide et d'un sel tensio-actif d'ammonium
quaternaire formant un complexe.

35 Les performances de détergence et d'assou-

plissement d'une composition de détergent non ionique sont grandement améliorées par l'addition d'un complexe à environ 1:1 d'un surfactif non ionique à terminaison acide et d'un agent assouplissant cationique à cette composition de détergent non ionique. Cette amélioration des performances d'assouplissement s'obtient sans sacrifier, et dans la plupart des cas en améliorant, les performances de nettoyage du détergent.

Les compositions de la présente invention contiennent comme ingrédients essentiels un surfactif non ionique à terminaison acide et un agent assouplissant les tissus du type composé tensio-actif d'ammonium quaternaire.

Le surfactif non ionique à terminaison acide consiste en un surfactif non ionique ayant été modifié de façon à transformer un de ses groupes hydroxyle libres en un fragment portant un groupe carboxyle libre, tel qu'un ester ou un ester partiel d'un surfactif non ionique et d'un acide ou anhydride d'acide polycarboxylique. Les surfactifs non ioniques utilisés pour préparer les surfactifs à terminaison acide sont de préférence des alcanols supérieurs polyalcoylés par des groupes alcoxy inférieurs, dans lesquels l'alcanol compte 9 à 18 atomes de carbone et le nombre de moles d'oxyde d'alkylène inférieur (2 ou 3 atomes de carbone) est de 3 à 12. Les surfactifs non ioniques qui sont les précurseurs des surfactifs non ioniques à terminaison acide sont également utilisés comme principaux composants détergents des compositions.

Les agents assouplissant les tissus ou assouplissants textiles, sont utilisés pour rendre souples les tissus ou textiles, et les termes "assouplissement" et "assouplissant" intéressent le manier, la

main, le toucher ou le contact ; c'est-à-dire l'impression tactile donnée par les tissus ou textile à la main ou au corps, et c'est un facteur important au point de vue esthétique et commercial. Les assouplissants textiles utilisés dans la présente invention sont des surfactifs cationiques. Les surfactifs cationiques utiles sont les composés tensio-actifs dont la structure moléculaire comporte un groupe hydrocarboné hydrophobe à longue chaîne et un groupe hydrophile, c'est-à-dire un groupe anionique générateur de sel hydrosoluble.

Les assouplissants textiles tensio-actifs cationiques du type composé d'ammonium quaternaire de la présente invention sont bien connus et disponibles dans le commerce. Les composés d'ammonium quaternaire ont été utilisés comme assouplissants textiles ainsi que comme détergents tensio-actifs.

Les composés d'ammonium quaternaire préférés pour être utilisés selon la présente invention sont les sels de di(alkyle supérieur)-di(alkyle inférieur)-ammonium quaternaire et les sels de di(alkyle supérieur)-ammonium quaternaire diéthoxylé.

On pense que les sels d'ammonium quaternaire réagissent avec le surfactif non ionique à terminaison acide pour former un produit réactionnel du type macro-complexe salin. Ce macro-complexe salin est lentement hydrosilé pendant le cycle de lavage en libérant le sel d'ammonium quaternaire assouplissant les tissus. Grâce à la libération lente de l'assouplissant textile, il est ménagé suffisamment de temps pour que le linge soit nettoyé avant que l'assouplissant n'y soit déposé.

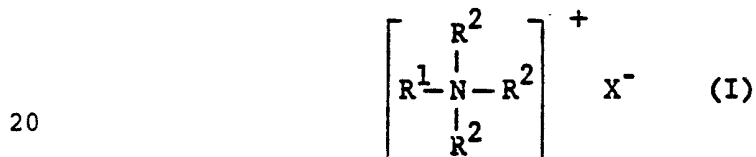
Les assouplissants textiles cationiques du type composé d'ammonium quaternaire qui sont préférés

dans la présente invention sont des membres du groupe formé par :

- I. les sels de mono(alkyle supérieur)-tri(alkyle inférieur)-ammonium quaternaire ;
 5 II. les sels de di(alkyle supérieur)-di(alkyle inférieur)-ammonium quaternaire ;
 III. les sels de mono(alkyle supérieur)-mono(alkyle inférieur)-ammonium quaternaire diéthoxylé ; et
 10 IV. les sels de di(alkyle supérieur)-ammonium quaternaire diéthoxylé.

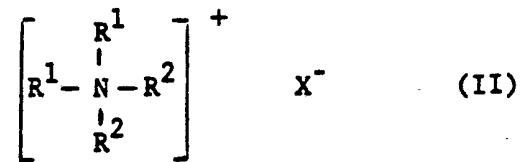
Les agents assouplissants cationiques du type composé d'ammonium quaternaire utilisés dans la présente invention sont brièvement décrits ci-dessous:

- Les composés de formule (I) sont des sels de
 15 mono(alkyle supérieur)-tri(alkyle inférieur)-ammonium quaternaire représentés par la formule :



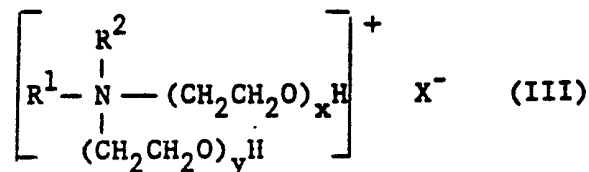
dans laquelle R^1 est un radical aliphatique à longue chaîne ayant 10 à 22 atomes de carbone, les radicaux
 25 R^2 sont indépendamment l'un de l'autre des groupes alkyles ou hydroxyalkyles inférieurs ayant 1 à 4 atomes de carbone, et X est un anion formateur de sel hydrosoluble.

Les composés de formule (II) sont des sels
 30 de di(alkyle supérieur)-di(alkyle inférieur)-ammonium quaternaire représentés par la formule :



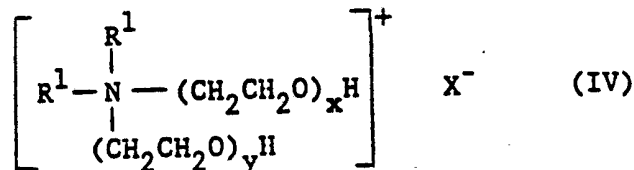
dans laquelle les radicaux R^1 sont indépendamment l'un de l'autre des radicaux aliphatiques à longue chaîne ayant 10 à 22 atomes de carbone, les radicaux R^2 sont indépendamment l'un de l'autre des groupes alkyles ou hydroxyalkyles inférieurs ayant 1 à 4 atomes de carbone, et X est un anion formateur de sel hydrosoluble.

Les composés de formule (III) sont des sels de mono(alkyle supérieur)-mono(alkyle inférieur)-diéthoxy-ammonium quaternaire représentés par la formule:



dans laquelle R^1 est un radical aliphatique à longue chaîne de 10 à 22 atomes de carbone, R^2 est un groupe alkyle ou hydroxyalkyle inférieur ayant 1 à 4 atomes de carbone, x et y sont chacun des nombres positifs supérieur ou égaux à 1 et la somme x+y est de 2 à 15, et X est un anion formateur de sel hydrosoluble.

Les composés de formule (IV) sont des sels de di(alkyle supérieur)-ammonium quaternaire diéthoxylé, représentés par la formule :



dans laquelle les radicaux R^1 sont indépendamment l'un de l'autre des radicaux aliphatiques à longue chaîne ayant 10 à 22 atomes de carbone, x et y sont chacun des nombres positifs supérieurs ou égaux à 1 et la somme x+y est de 2 à 15, et X est un anion formateur de sel hydrosoluble.

Afin d'améliorer les caractéristiques de viscosité de la composition, on peut ajouter un surfactif non ionique à terminaison acide en excès de la quantité utilisée pour former le macro-complexe salin avec le composé d'ammonium quaternaire assouplissant les tissus. 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 antigélification et améliorant la viscosité tels que des alkylène-glycols, des polyalkylène-glycols et des éthers monoalkyliques d'alkylène-glycols, et des agents anti-sédimentation tels que des esters d'acide phosphorique et le stéarate d'aluminium. Dans une forme de réalisation de l'invention, la composition détergente contient un macro-complexe salin de surfactif non ionique à terminaison acide/sel d'ammonium quaternaire assouplissant, un supplément de surfactif non ionique à terminaison acide, un éther monoalkylique d'alkylène-glycol et un agent stabilisant anti-sédimentation.

Des agents d'assainissement et de blanchiment et des activateurs pour ceux-ci peuvent être ajoutés afin d'améliorer les caractéristiques de blanchiment et d'assainissement de la composition.

Dans une forme de réalisation de l'invention les composants adjuvants de détergence de la composi-

tion sont broyés à une dimension particulière inférieure à 100 micromètres et de préférence inférieure à 10 micromètres pour améliorer encore la stabilité de la suspension des composants adjuvants de détergence dans le surfactif non ionique liquide.

D'autres ingrédients peuvent de plus être ajoutés à la composition, par exemple des agents anti-incrustation, des agents anti-mousse, des aviveurs optiques, des enzymes, des agents antiredéposition, un parfum et des colorants.

Les machines à laver actuellement fabriquées pour l'usage domestique opèrent normalement à des températures de lavage d'au plus 100°C. Environ 70 litres d'eau au maximum sont utilisés pendant les cycles de lavage et de rinçage.

On utilise normalement environ 250 grammes de détergent en poudre par lavage.

Conformément à la présente invention selon laquelle on utilise un détergent liquide très concentré, il ne faut normalement que 100 grammes (77 cm³) de la composition détergente-assouplissante liquide pour laver et assouplir une charge complète de linge sale.

Ainsi, sous l'un de ses aspects, la présente invention fournit une composition liquide pour gros travaux de blanchissage constituée par une suspension d'un sel adjuvant de détergence anionique, par exemple un phosphate adjuvant de détergence, dans un surfactif liquide non ionique, caractérisée en ce qu'elle contient une quantité efficace d'un macro-complexe salin de surfactif non ionique à terminaison acide et d'assouplissant textile du type sel d'ammonium quaternaire pour obtenir de bonnes propriétés de détergence et d'assouplissement des tissus.

Sous un autre aspect, l'invention fournit une composition détergente liquide concentrée pour gros travaux de blanchissage 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 peuvent être facilement versées, facilement dosées et facilement introduites dans la machine à laver.

Sous un autre aspect, l'invention fournit un procédé pour distribuer, dans et/ou avec de l'eau froide, une composition détergente liquide de blanchissage à base de surfactif non ionique, sans qu'elle subisse de gélification. En particulier, il est proposé un procédé pour remplir un récipient avec une composition détergente liquide non aqueuse de blanchissage dont le détergent est constitué, au moins en majeure partie, 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, caractérisé en ce que la distribution est effectuée en dirigeant un courant d'eau non chauffée sur la composition de telle façon que la composition soit transportée dans le bain de lavage par le courant d'eau.

Par l'addition à la composition du complexe salin de surfactif non ionique à terminaison acide et d'assouplissant textile du type composé d'ammonium quaternaire, on obvie à la nécessité d'introduire séparément un assouplissant textile dans la machine automatique à laver le linge après le cycle de lavage.

Les compositions détergentes liquides non aqueuses concentrées de blanchissage à base de surfactif non ionique selon la présente invention offrent les avantages d'être stables, de ne pas se

sédimenter à l'entreposage et de ne pas se gélifier à l'entreposage. Les compositions liquides peuvent être facilement versées, facilement dosées et facilement introduites dans les machines à laver le linge.

5 Un but de la présente invention est de fournir une composition détergente liquide non aqueuse stable à base de surfactif non ionique, pour gros travaux de blanchissage, contenant un assouplissant textile du type composé d'ammonium quaternaire.

10 Un autre but de l'invention est de fournir des compositions liquides de traitement des tissus qui sont des suspensions de particules minérales insolubles dans un liquide non aqueux et qui sont stables à l'entreposage et peuvent être facilement
15 versées et dispersées dans l'eau froide, tiède ou chaude.

Un autre but de l'invention est d'améliorer les performances d'assouplissement de compositions détergentes liquides contenant des associations de
20 surfactif non ionique à terminaison acide/composé d'ammonium quaternaire à action assouplissante et des composés détergents non ioniques, sans affecter défavorablement les performances globales de nettoyage.

25 Un autre but de l'invention est de formuler des compositions détergentes-assouplissantes liquides stables en utilisant des associations de surfactif non ionique à terminaison acide/agent assouplissant
30 cationique du type composé d'ammonium quaternaire, avec des surfactifs non ioniques comme principaux composants tensio-actifs.

Un autre but de l'invention est de fournir une composition détergente liquide de blanchissage capable de laver des tissus salis dans un liquide

aqueux de lavage, cette composition comprenant un agent tensio-actif non ionique comme principal surfactif, et un surfactif non ionique à terminaison acide associé en proportions équimolaires à un assouplissant textile cationique du type composé d'ammonium quaternaire.

Un autre but de l'invention est de formuler des compositions détergentes liquides non aqueuses, fortement renforcées par des adjuvants de détergence, à base de surfactifs non ioniques pour gros travaux de blanchissage, qui peuvent être versées à toutes températures et qui peuvent être dispersées de façon répétitive à partir du compartiment distributeur de machines à laver le linge automatiques du type européen, sans encrasser ni obstruer le distributeur même pendant les mois d'hiver.

Un but spécifique de la présente invention est de fournir des suspensions stables non gélifiantes constituant des compositions détergentes liquides non aqueuses à base de surfactifs non ioniques, fortement renforcées par des adjuvants de détergence, pour gros travaux de blanchissage, qui comprennent une quantité efficace d'une association de surfactif non ionique à terminaison acide/assouplissant textile du type composé tensio-actif d'ammonium quaternaire pour améliorer les propriétés d'assouplissement des tissus de la composition tout en maintenant ou en améliorant simultanément les propriétés détergentes de la composition.

Ces buts, ainsi que d'autres, de l'invention se dégageront mieux de la description détaillée suivante de formes de réalisation préférées et sont atteints d'une façon générale en préparant une composition détergente en ajoutant au surfactif non

ionique liquide non aqueux un macro-complexe salin de surfactif non ionique à terminaison acide/agent assouplissant à l'ammonium quaternaire en une quantité efficace suffisante pour améliorer les propriétés d'assouplissement des tissus, ladite composition comprenant des additifs organiques ou minéraux de traitement des tissus, par exemple des agents améliorant la viscosité et un ou plusieurs agents antigélification, agents anti-incrustation, agents de réglage du pH, agents de blanchiment, activateurs d'agents de blanchiment, agents antimousse, aviveurs optiques, enzymes agents antiredéposition, parfums et colorants.

Selon la présente invention, les propriétés d'assouplissement des tissus de la composition détergente sont notablement améliorées par l'addition d'un macro-complexe salin de surfactif non ionique à terminaison acide/agent assouplissant à l'ammonium quaternaire.

L'addition de quantités mineures du macro-complexe salin est suffisante pour améliorer notablement les propriétés d'assouplissement de la composition tout en maintenant ou en améliorant les propriétés détergentes de la composition.

Les compositions de la présente invention contiennent, comme ingrédients essentiels, un surfactif non ionique à terminaison acide et un agent assouplissant à l'ammonium quaternaire. L'agent assouplissant à l'ammonium quaternaire peut consister en un ou plusieurs agents tensio-actifs du type composé d'ammonium quaternaire.

Les surfactifs non ioniques à terminaison acide consistent en un surfactif non ionique qui a été modifié de façon à transformer un de ses groupes

hydroxyle libres en un fragment portant un groupe carboxyle libre, et ce sont par exemple des esters ou esters partiels d'un surfactif non ionique et d'un anhydride ou acide polycarboxylique.

5 Les surfactifs non ioniques utilisés comme précurseurs pour les surfactifs à terminaison acide sont de préférence des alcanols supérieurs polyalcoylés par des groupes alcoxy inférieurs, dans
10 lesquels l'alcanol compte 9 à 18 atomes de carbone et le nombre de moles d'oxyde d'alkylène inférieur (2 ou 3 atomes de carbone) est de 3 à 12. Parmi ces matières, on préfère utiliser celles dont l'alcanol est un alcool gras de 9 à 11 ou 12 à 15 atomes de
15 carbone et qui contiennent 5 à 8 ou 5 à 9 groupes éthoxy par mole. De préférence, le groupe alcoxy inférieur est le groupe éthoxy, mais dans certains cas celui-ci peut être avantageusement mélangé avec le groupe propoxy.

20 Les surfactifs non ioniques sont également utilisés comme constituant détergent principal de la composition et ils sont examinés en détail ci-après. Les surfactifs non ioniques examinés ci-après peuvent également être utilisés pour préparer le surfactif non
25 ionique à terminaison acide. Les surfactifs non ioniques à terminaison acide contiennent un groupe acide carboxylique libre et peuvent être caractérisés d'une façon générale comme étant des acides alkyl-polyéthercarboxyliques.

30 Des exemples particuliers de surfactifs non ioniques à terminaison acide comprennent les héli-esters de Product A avec l'anhydride succinique, l'ester ou héli-ester de Dobanol 25-7 avec l'anhydride succinique, et l'ester ou héli-ester de Dobanol 91-5 avec l'anhydride succinique. A la place de l'anhydride

succinique, on peut utiliser d'autres anhydrides ou acides polycarboxyliques, 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.

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

Product A à terminaison acide : On mélange 400 g de Product A (surfactif non ionique qui est un alcanol en $C_{13}-C_{15}$ ayant été alcoxylé par l'introduction de 6 motifs oxyde d'éthylène et 3 motifs oxyde de propylène par molécule d'alcanol) avec 32 g d'anhydride succinique et on chauffe pendant 7 heures à $100^{\circ}C$. On refroidit et filtre le mélange pour éliminer la matière succinique n'ayant pas réagi. L'analyse infrarouge montre qu'environ la moitié du surfactif non ionique a été transformée en son héli-ester acide.

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 $C_{12}-C_{15}$ et qui comporte environ 7 motifs d'oxyde d'éthylène par molécule d'alcanol) avec 100 g d'anhydride succinique et 0,1 g de pyridine (qui agit comme catalyseur d'estérification), et on chauffe à $260^{\circ}C$ pendant 2 heures, on refroidit et on filtre pour éliminer la matière succinique n'ayant pas réagi. L'analyse infrarouge montre que pratiquement tous les groupes hydroxyles libres du surfactif ont réagi.

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-C_{11} et qui comporte environ 5 motifs d'oxyde d'éthylène par molécule d'alcanol) avec 265 g et 0,1 g

de pyridine comme catalyseur, et on chauffe à 260°C pendant 2 heures, en refroidit et on filtre pour éliminer la matière succinique n'ayant pas réagi.

5 L'analyse infrarouge montre que pratiquement tous les groupes hydroxyle libres du surfactif ont réagi.

D'autres catalyseurs d'estérification, tels que des alcoolates de métaux alcalins (par exemple le méthylate de sodium), peuvent être utilisés à la place de la pyridine ou en mélange avec celle-ci.

10 Le surfactif non ionique à terminaison acide est de préférence ajouté à l'agent assouplissant à l'ammonium quaternaire pour former le macro-complexe salin, et ce macro-complexe salin est ajouté au surfactif non ionique.

15 Les agents tensio-actifs cationiques du type sel d'ammonium quaternaire qui sont utiles dans la présente invention sont les composés tensio-actifs cationiques dont la structure moléculaire contient un groupe hydrophobe hydrocarboné à longue chaîne et un
20 groupe hydrophile, c'est-à-dire un groupe anionique formateur de sel hydrosoluble.

Les assouplissants textiles tensio-actifs cationiques du type sel d'ammonium quaternaire que l'on préfère utiliser dans la présente invention sont
25 des membres du groupe formé par :

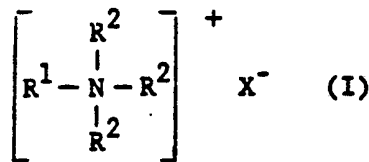
I. Les sels de mono(alkyle supérieur)-tri-(alkyle inférieur)-ammonium quaternaire ;

II. Les sels de di(alkyle supérieur)-di-(alkyle inférieur)-ammonium quaternaire ;

30 III. Les sels de mono (alkyle supérieur)-mono (alkyle inférieur)-ammonium quaternaire diéthoxylé ;
et

IV. Les sels de di (alkyle supérieur)-ammonium quaternaire diéthoxylé.

Les assouplissants textiles de formule (I) utilisés dans la présente invention sont des composés de mono(alkyle supérieur)-ammonium quaternaire représentés par la formule suivante :



dans laquelle R^1 est un radical aliphatique à longue chaîne ayant 10 à 22 atomes de carbone, les radicaux R^2 sont indépendamment l'un de l'autre des groupes alkyles ou hydroxyalkyles inférieurs, et X est un anion formateur de sel hydrosoluble tel qu'un halogénure, c'est-à-dire un radical chlorure, bromure, iodure, sulfate, nitrate, citrate, acétate, hydroxyde, méthosulfate, éthosulfate, phosphate ou un radical solubilisant similaire minéral ou organique. La chaîne carbonée du radical aliphatique R^1 contenant 10 à 22 atomes de carbone, notamment 12 à 20, de préférence 12 à 18 mieux encore 16 à 18 atomes de carbone, peut être droite ou ramifiée et saturée ou insaturée. Les groupes alkyle inférieurs R^2 ont 1 à 4 atomes de carbone, s'agissant par exemple des groupes méthyle, éthyle, propyle ou butyle, de préférence 1 ou 2 atomes de carbone, s'agissant au mieux de groupes méthyle, et ils peuvent contenir un radical hydroxyle.

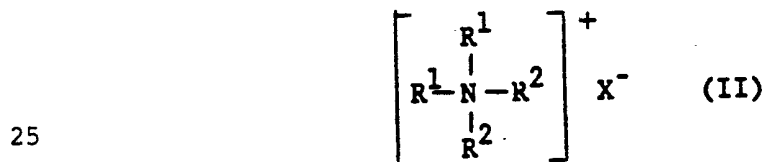
Le sel d'ammonium que l'on préfère est un chlorure de mono-(alkyle supérieur)-triméthyl-ammonium dont le groupe alkyle est dérivé de suif, de suif hydrogéné ou d'acide stéarique. Des exemples particuliers d'assouplissants textiles du type sel

d'ammonium quaternaire de formule (I) qui conviennent pour être utilisés dans la composition de la présente invention comprennent les suivants :

5 chlorure de (suif)yl-triméthyl-ammonium,
 chlorure de (suif hydrogéné)yl-triméthyl-ammonium,
 chlorure de stéaryl-triméthyl-ammonium,
 chlorure de stéaryl-triéthyl-ammonium,
 chlorure de cétyl-triméthyl-ammonium,
 10 chlorure de (soja)yl-triméthyl-ammonium,
 chlorure de stéaryl-diméthyl-éthyl-ammonium, et
 chlorure de (suif)yl-diisopropyl-méthyl-ammonium.

15 On peut également utiliser leurs sulfates, méthosulfates, éthosulfates, bromures et hydroxydes correspondants.

Les assouplissants textiles cationiques de formule (II) utilisés dans la présente invention sont les composés de di (alkyle supérieur)-ammonium quaternaire représentés par la formule suivante :



30 dans laquelle les radicaux R^1 sont indépendamment des radicaux aliphatiques à longue chaîne ayant 10 à 22 atomes de carbone, les radicaux R^2 sont indépendamment l'un de l'autre des groupes alkyles ou hydroxyalkyles inférieurs, et X est un anion formateur de sel hydrosoluble tel qu'un halogénure, c'est-à-dire un radical chlorure, bromure, iodure, sulfate, nitrate, citrate, acétate, hydroxyde, méthosulfate, éthosul-

fate, phosphate ou un radical solubilisant similaire minéral ou organique. Les chaînes carbonnées des radicaux aliphatiques R^1 contenant 10 à 22 atomes de carbone, notamment 12 à 20, de préférence 12 à 18 et mieux encore 16 à 18 atomes de carbone, peuvent être droites ou ramifiées et saturées ou insaturées. Les groupes alkyles inférieurs R^2 ont 1 à 4 atomes de carbone, s'agissant par exemple de groupes méthyle, éthyle, propyle ou butyle, de préférence 1 ou 2 atomes de carbone, s'agissant au mieux de groupes méthyle, et ils peuvent contenir un radical hydroxyle.

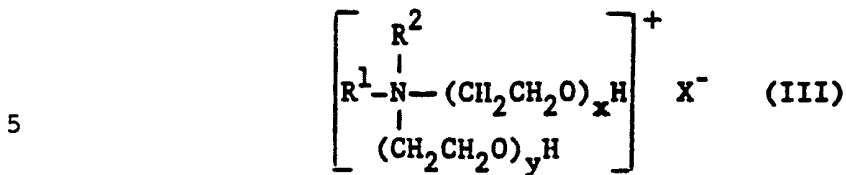
Des composés cationiques typiques de formule (II) comprennent les suivants :

chlorure de distéaryl-diméthyl-ammonium,
 chlorure de di(suif)yl-diméthyl-ammonium,
 chlorure de dihexadécyl-diméthyl-ammonium,
 bromure de distéaryl-diméthyl-ammonium,
 bromure de di(suif hydrogéné)yl-diméthyl ammonium,
 chlorure de di(suif)yl-isopropyl-méthyl-ammonium,
 chlorure de distéaryl, diisopropyl-ammonium,
 et
 méthosulfate de distéaryl-diméthyl-ammonium.

Une classe préférée de composés cationiques est celle des composés de formule (III) où les deux radicaux R^1 sont en $C_{14}-C_{16}$, l'un des radicaux R^2 est un groupe méthyle ou éthyle et l'autre des radicaux R^2 est un groupe méthyle, éthyle, isopropyle, n-propyle, hydroxyéthyle ou hydroxypropyle.

Les assouplissants textiles cationiques de formule (III) utilisés dans la présente invention sont les composés de mono(alkyle supérieur)-ammonium quaternaire diéthoxylé, représentés par la formule

suivante :



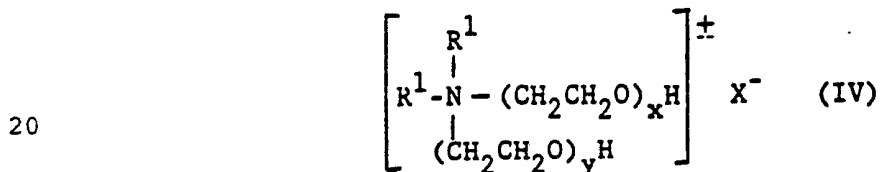
10 dans laquelle R^1 est un radical aliphatique à longue chaîne ayant 10 à 22 atomes de carbone, R^2 est un groupe alkyle ou hydroxyalkyle inférieur, x et y sont chacun des nombres positifs supérieurs ou égaux à 1 et la somme x+y est de 2 à 15, et X est un anion formateur de sel hydrosoluble tel qu'un halogénure, c'est-à-dire un radical chlorure, bromure, iodure, 15 sulfate, nitrate, acétate, hydroxyde, méthosulfate, éthosulfate, phosphate ou un radical solubilisant similaire minéral ou organique. La chaîne carbonée du radical aliphatique R^1 contenant 10 à 22 atomes de carbone, notamment 12 à 20, de préférence 12 à 18 et 20 mieux encore 16 à 18 atomes de carbone, peut être droite ou ramifiée et saturée ou insaturée. Le groupe alkyle inférieur R^2 compte 1 à 4 atomes de carbone, s'agissant par exemple d'un groupe méthyle, éthyle, propyle ou butyle, de préférence 1 ou 2 atomes de 25 carbone, s'agissant au mieux d'un groupe méthyle, et il peut contenir un radical hydroxyle.

Des exemples typiques des assouplissants textiles cationiques du type sel d'ammonium quaternaire de formule (III) convenant pour être 30 utilisés dans la composition de la présente invention comprennent les suivants :

chlorure de (coprah)yl-méthyl-ammonium
diéthoxylé (x+y=2),
chlorure de (coprah)yl-méthyl-ammonium

diéthoxylé ($x+y=15$),
 chlorure d'oléyl-méthyl-ammonium diéthoxylé
 ($x+y=2$),
 chlorure d'oléyl-méthyl-ammonium diéthoxylé
 5 ($x+y=15$),
 chlorure de stéaryl-méthyl-ammonium
 diéthoxylé ($x+y=2$),
 chlorure de stéaryl-méthyl-ammonium
 diéthoxylé ($x+y=15$), et
 10 chlorure de (suif)yl-méthyl-ammonium
 diéthoxylé ($x+y=10$).

Les assouplissants textiles cationiques de
 formule (IV) utilisés dans la présente invention sont
 des composés de di(alkyle supérieur)-ammonium
 15 quaternaire diéthoxylé, représentés par la formule
 suivante :



dans laquelle les radicaux R^1 sont indépendamment l'un
 de l'autre des radicaux aliphatiques à longue chaîne
 25 ayant 10 à 22 atomes de carbone, x et y sont chacun
 des nombres positifs supérieurs ou égaux à 1 et la
 somme $x+y$ est de 2 à 15, et X est un anion formateur
 de sel hydrosoluble tel qu'halogénure, c'est-à-dire un
 radical chlorure, bromure, iodure, sulfate, nitrate,
 30 citrate, acétate, hydroxyde, méthosulfate, éthosulfa-
 te, phosphate, ou un radical solubilisant similaire
 minéral ou organique. Les chaînes carbonées des
 radicaux aliphatiques R^1 contenant 10 à 22 atomes de
 carbone, notamment 12 à 20, de préférence 12 à 18 et

mieux encore 16 à 18 atomes de carbone, peuvent être droites ou ramifiées et saturées ou insaturées.

Des exemples particuliers des assouplissants textiles cationiques du type sel d'ammonium quaternaire de formule (IV) convenant pour être
5 utilisés dans la composition de la présente invention comprennent les suivants :

chlorure de di(suif)yl-ammonium diéthoxylé
($x+y=4$) (Ethoquat 2T/14),

10 chlorure de di(suif hydrogéné)yl-ammonium polyéthoxylé ($x+y=4$), et

chlorure de distéaryl-ammonium polyéthoxylé
($x+y=10$).

Les composés diéthoxylés à deux groupes
15 alkyle supérieurs sont stables aussi bien en solutions acides qu'en solutions alcalines et ils possèdent une plus grande solubilité dans l'eau et une meilleure compatibilité que d'autres composés apparentés.

Dans les composés des formules (I) à (IV),
20 les longues chaînes carbonées sont obtenues à partir d'acides gras à longues chaînes, comme par exemple celles qui sont dérivées de suif et d'huile de soja. Les termes "soja", "suif", etc., s'appliquent ici aux sources d'où proviennent les longues chaînes
25 alkyliques grasses. On peut utiliser des mélanges de ces assouplissants textiles du type sel d'ammonium quaternaire.

Les sels d'ammonium quaternaire à groupe
30 alkyle supérieur linéaire sont facilement biodégradables et sont préférés.

Les compositions détergentes à base de surfactif non ionique qui contiennent un macro-complexe salin de surfactif non ionique à terminaison acide et d'agent assouplissant à l'ammonium quater-

naire offrent de bonnes propriétés détergentes ainsi que de bonnes propriétés d'assouplissement des tissus en permettant à l'agent assouplissant quaternaire de se déposer sur les tissus en cours de nettoyage.

5 L'amélioration des propriétés d'assouplissement des tissus est obtenue tout en maintenant ou en améliorant les propriétés détergentes de la composition.

Bien que la Demanderesse ne veuille être tenue à aucune théorie concernant la façon sont

10 obtenues les propriétés détergentes et assouplissantes, on pense qu'il se forme un produit réactionnel du type macro-complexe salin entre le surfactif non ionique à terminaison acide et le sel d'ammonium quaternaire utilisé comme assouplissant. Lorsqu'il est

15 ajouté à l'eau au cours du cycle de lavage, le macro-complexe salin s'hydrolyse lentement en libérant et en déposant l'agent assouplissant quaternaire sur le linge soumis au nettoyage. L'hydrolyse et la libération de l'agent assouplissant quaternaire sont suffisamment lentes ou retardées pour que la composition

20 détergente ait le temps d'éliminer la saleté et les taches du linge soumis au lavage avant que l'assouplissant ne soit libéré et se dépose sur le linge.

La lente hydrolyse ou dissociation du macro-complexe salin au cours du cycle de lavage permet une libération ménagée de l'agent assouplissant quaternaire dans la liqueur de lavage, de sorte que la composition détergente dispose d'un temps suffisant pour agir et éliminer la saleté et les taches des tissus soumis

25 au lavage avant la libération et le dépôt de l'assouplissant sur les tissus.

30

Il ne faut que de petites quantités du macro-complexe salin de surfactif non ionique à terminaison acide et d'agent assouplissant du type sel

d'ammonium quaternaire pour obtenir d'importantes améliorations des propriétés assouplissantes. Par exemple, par rapport au poids total de la composition à base de surfactif non ionique liquide, des proportions appropriées du macro-complexe salin s'échelonnent d'environ 2,5 % à environ 35 %, de préférence d'environ 3,5 % à environ 25 %, et mieux encore d'environ 7,0 % à 15 %.

Les proportions relatives utilisées du surfactif non ionique à terminaison acide par rapport à l'agent assouplissant quaternaire sont choisies de telle façon que la totalité ou la quasi-totalité de l'agent assouplissant quaternaire présent soit amené à entrer en interaction avec le surfactif non ionique à terminaison acide pour former le macro-complexe salin. Ainsi, le rapport molaire du surfactif non ionique à terminaison acide à l'agent assouplissant quaternaire utilisé pour former le macro-complexe salin peut être de 1,3:1 à 1:1,3, de préférence d'environ 1,1:1 à 1:1,1 et mieux encore être à peu près équimolaire.

Le macro-complexe salin est de préférence préparé en mélangeant simplement le surfactif non ionique à terminaison acide avec l'agent assouplissant quaternaire. Le macro-complexe salin est avantageusement ajouté au surfactif non ionique et les composants restants de la formulation sont ajoutés au surfactif non ionique séparément ou, dans certains cas, en prémélange avec d'autres composants.

En plus de son action comme agent assouplissant les tissus, le sel d'ammonium quaternaire à groupe alkyle supérieur offre les avantages supplémentaires d'être de nature cationique et d'être compatible avec le composant surfactif non ionique.

Afin d'améliorer la stabilité physique de la

composition détergente, on peut inclure dans sa formulation des agents stabilisants et antisédimentation physiques tels que, par exemple un composé organique acide de phosphore comportant un groupe acide -POH, tel qu'un ester partiel d'acide phosphoreux et d'un alcanol, ou un sel d'aluminium d'un acide gras.

Détergents surfactifs non ioniques

Les détergents organiques synthétiques non ioniques utilisés 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 condensation d'un composé organique hydrophobe aliphatique ou alkylaromatique avec l'oxyde d'éthylène (de nature hydrophile). Pratiquement tout composé hydrophobe comportant un groupe carboxy, hydroxy, amido ou amido présentant un atome d'hydrogène libre fixé à l'azote peut être condensé avec l'oxyde d'éthylène ou avec son produit de polyhydratation, le polyéthylène-glycol, pour former un détergent non ionique. La longueur de la chaîne hydrophile ou polyoxyéthylénique peut être facilement réglée pour parvenir au rapport souhaité entre les groupes hydrophobes et hydrophiles. Des exemples représentatifs de surfactifs non ioniques appropriés sont ceux décrits dans les brevets des E.U.A. n° 4 316 812 et 3 630 929.

En général, 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 des détergents non ioniques utilisés est celle des alcanols supérieurs polyalcoylés par des groupes alcoxy inférieurs, dans
5 lesquels l'alcool compte 9 à 18 atomes de carbone et le nombre de moles d'oxyde d'alkylène inférieur (2 ou 3 atomes de carbone) est de 3 à 12. Parmi ces matières, on préfère utiliser celles dont l'alcool supérieur est un alcool gras supérieur de 9 à 11 ou 12
10 à 15 atomes de carbone et qui contiennent 5 à 8 ou 5 à 9 groupes alcoxy inférieur par mole. De préférence, le groupe alcoxy inférieur est le groupe éthoxy mais, dans certains cas, il peut avantageusement être mélangé avec le groupe propoxy qui, s'il est présent, ne
15 représente souvent qu'une proportion mineure (moins de 50 %).

Des exemples de tels composés sont ceux dans lesquels l'alcool compte 12 à 15 atomes de carbone et qui contiennent environ 7 groupes d'oxyde d'éthylène
20 par mole, par exemple Neodol 25-7 et Neodol 23-6.5, ces produits étant 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 7
25 moles d'oxyde d'éthylène, et le second est un mélange correspondant dans lequel la teneur en 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
30 alcanols primaires.

D'autres exemples de tels détergents comprennent Tergitol 15-S-7 et Tergitol 15-S-9, tous deux étant des éthoxylats d'alcools secondaires linéaires fabriqués par Union Carbide Corporation. Le premier

est un produit d'éthoxylation mixte d'un alcanol secondaire linéaire 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.

5

Sont également utiles dans la présente invention comme composants du détergent non ionique, des surfactifs non ioniques de poids moléculaire supérieur, tels que Neodol 45-11, qui sont des produits de condensation similaires d'alcools gras supérieurs avec l'oxyde d'éthylène, l'alcool gras supérieur comptant 14 à 15 atomes de carbone et le nombre de groupes oxyde d'éthylène par mole étant d'environ 11. Ces produits sont également fabriqués par Shell Chemical Company.

10

15

D'autres surfactifs non ioniques utiles sont représentés par la classe bien connue dans le commerce des surfactifs non ioniques vendus sous la marque de fabrique Plurafac. Les produits Plurafac sont le produit réactionnel d'un alcool linéaire supérieur et d'un mélange d'oxydes 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 Product A (un alcool gras en C_{13} - C_{15} condensé avec 6 moles d'oxyde d'éthylène et 3 moles d'oxyde de propylène), Product B (un alcool gras en C_{13} - C_{15} condensé avec 7 moles d'oxyde de propylène et 4 moles d'oxyde d'éthylène), et Product C (un alcool gras en C_{13} - C_{15} condensé avec 5 moles d'oxyde de propylène et 10 moles d'oxyde d'éthylène).

20

25

30

Un autre groupe de surfactifs non ioniques liquides sont disponibles dans le commerce en provenance de Shell Chemical Company, Inc. sous la

marque de fabrique Dobanol : Dobanol 91-5 est un alcool gras en C_9-C_{11} éthoxylé avec 5 moles d'oxyde d'éthylène en moyenne, et Dobanol 25-7 est un alcool gras en $C_{12}-C_{15}$ éthoxylé avec 7 moles d'oxyde d'éthylène en moyenne par mole d'alcool gras.

Dans les alcanols supérieurs polyalcooxylés par des groupes alcoxy inférieurs que l'on préfère, pour obtenir le meilleur rapport entre les portions hydrophile et lipophile, le nombre de groupes alcoxy inférieurs est généralement égal à 40 % à 100 % du nombre d'atomes de carbone de l'alcool supérieur, de préférence égal à 40 à 60 % de ce nombre, et le détergent non ionique contient de préférence au moins 50 % d'un tel poly(alcoxy inférieur)-alcanol supérieur préféré. Les alcanols de poids moléculaire supérieur et divers autres détergents et agents tensio-actifs non ioniques normalement solides peuvent contribuer à la gélification du détergent liquide et, de préférence donc, on les omet ou limite leur quantité dans les présentes compositions, bien qu'on puisse en utiliser des proportions mineures pour leurs propriétés nettoyantes, etc. Tant en ce qui concerne les détergents non ioniques préférés que ceux qui sont moins préférés, les groupes alkyle qu'ils contiennent sont généralement linéaires, bien qu'on puisse tolérer une ramification, par exemple au niveau d'un atome de carbone voisin ou éloigné de deux atomes de carbones de l'atome de carbone terminal de la chaîne droite situé à l'opposé de la chaîne éthoxylée, à condition qu'un tel groupe alkyle embranché n'ait pas une longueur supérieure à trois atomes de carbone. Normalement, la proportion d'atomes de carbone dans une telle configuration ramifiée est mineure et dépasse rarement 20 % de la teneur totale en atomes de

carbone du groupe alkyle. De façon similaire, bien que les groupes alkyle linéaires qui sont reliés en bout aux chaînes d'oxyde d'éthylène soient largement préférés et soient considérés comme donnant la meilleure combinaison de caractéristiques de détergence, biodégradabilité et non-gélification, il peut se présenter une jonction médiane ou secondaire à l'oxyde d'éthylène dans la chaîne. Il n'y a en général qu'une proportion mineure de tels groupes alkyle, généralement inférieure à 20 %, mais, comme c'est le cas pour les Tergitol mentionnés, cette proportion peut être plus grande. Egalement, lorsque la chaîne d'oxyde d'alkylène inférieur contient de l'oxyde de propylène, celui-ci constitue moins de 20 %, et de préférence moins de 10 %, de la chaîne.

Lorsqu'on utilise des proportions supérieures à celles 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 moindre rapport hydrophyle-lipophile, et qu'on utilise d'autres détergents non ioniques à la place des détergents non ioniques préférés énumérés ici, le produit résultant peut ne pas posséder d'aussi bonnes propriétés de détergence, stabilité, viscosité et non-gélification que les compositions préférées, mais l'utilisation des composés de l'invention réglant la viscosité et inhibant la gélification peut également améliorer les propriétés des détergents à base de tels composés non ioniques. Dans certains cas, par exemple lorsqu'on utilise un poly(alcoxy inférieur)-alcanol supérieur de plus haut poids moléculaire, souvent pour son pouvoir détergent, sa proportion est réglée ou limitée d'après les résultats d'expériences de

routine, pour obtenir le pouvoir détergent désiré et que le produit soit encore non gélifiant et de viscosité désirée. Egalement, on a constaté qu'il n'est que rarement nécessaire d'utiliser des surfactifs non ioniques de poids moléculaire supérieur pour leurs propriétés détergentes car les surfactifs non ioniques préférés décrits ici sont d'excellents détergents et ils permettent de plus d'atteindre la viscosité désirée du détergent liquide sans gélification aux basses températures.

Un autre groupe utile de surfactifs non ioniques est la série des surfactifs non ioniques "Surfactant T" disponibles chez British Petroleum. Les surfactifs non ioniques Surfactant T sont obtenus par éthoxylation d'alcools secondaires en C_{13} avec une étroite distribution d'oxyde d'éthylène. Surfactant T5 a une moyenne de 5 moles d'oxyde d'éthylène ; Surfactant T7 a une moyenne de 7 moles d'oxyde d'éthylène ; Surfactant T9 a une moyenne de 9 moles d'oxyde d'éthylène et Surfactant T12 a une moyenne de 12 moles d'oxyde d'éthylène, par mole d'alcool gras secondaire en C_{13} .

Dans les compositions de la présente invention, les surfactants non ioniques préférés comprennent les alcools gras secondaires en C_{12} - C_{15} ayant des teneurs relativement étroites en oxyde d'éthylène, d'environ 7 à 9 moles, et les alcools gras en C_9 à C_{11} éthoxylés avec 5-6 moles d'oxyde d'éthylène.

On peut utiliser des mélanges de deux ou plusieurs des surfactifs non ioniques liquides et, dans certains cas, on peut tirer profit de l'utilisation 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 incluant dans la composition une quantité efficace d'un surfactif non ionique liquide à terminaison acide. Les surfactifs non ioniques à terminaison acide examinés ci-dessus consistent en un surfactif non ionique ayant été modifié de façon à transformer un de ses groupes hydroxyle libres en un fragment portant un groupe carboxyle libre, par exemple un ester ou un ester partiel d'un surfactif non ionique et d'un anhydride ou acide polycarboxylique.

Comme décrit dans la demande de brevet antérieure FR-85 05 319 déposée le 9 Avril 1985, les surfactifs non ioniques modifiés par un groupe carboxyle libre, qui peuvent être caractérisés d'une façon générale comme étant des acides polyéther-carboxyliques, agissent de manière à abaisser la température à laquelle le surfactif non ionique liquide forme un gel avec l'eau.

L'addition des surfactifs non ioniques à terminaison acide au surfactif non ionique liquide, en excès de la quantité requise pour former le macro-complexe salin, 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 réduire leur stabilité vis-à-vis de la sédimentation. L'excès de surfactif 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.

Sels adjuvants de Détergence

5 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 minéraux et/ou organiques.

10 Les compositions détergentes de la présente invention peuvent contenir des sels adjuvants de détergence solubles dans l'eau et/ou insolubles dans l'eau. Des sels adjuvants de détergence alcalins minéraux solubles dans l'eau que l'on peut utiliser
15 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 aussi utiliser les sels d'ammonium ou d'ammonium substitué). Des
20 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, le sesquicarbonate de sodium, les mono- et
25 diorthophosphates de sodium et le bicarbonate de potassium. Le tripolyphosphate de sodium (TPP) est particulièrement préféré.

30 Etant donné que les compositions de la présente invention sont généralement très concentrées et peuvent donc être utilisées à doses relativement faibles, il est avantageux de compléter tout phosphate adjuvant de détergence (tel que le tripolyphosphate de sodium) avec un adjuvant de détergence auxiliaire tel qu'un acide polycarboxylique inférieur ou un acide

carboxylique polymère ayant une forte capacité de fixation du calcium afin d'inhiber l'incrustation qui pourrait sinon être provoquée par la formation d'un phosphate de calcium insoluble.

5 Les acides polycarboxyliques inférieurs 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
10 groupes acide carboxylique. Les sels de sodium et de potassium préférés d'acides polycarboxyliques inférieurs sont les sels d'acide citrique et d'acide tartrique.

15 Les sels de sodium d'acide citrique sont ceux que l'on préfère au mieux, notamment le citrate trisodique. On peut également utiliser les citrates monosodique et disodique. On peut également utiliser les sels monosodique et disodique d'acide tartrique. Les sels de métaux alcalins d'acides polycarboxyliques
20 inférieurs sont des sels adjuvants de détergence particulièrement bons ; en raison de leur forte capacité de fixation du calcium et du magnésium ; ils inhibent l'incrustation qui, sans eux, pourrait être provoquée par la formation de sels insolubles de
25 calcium et de magnésium.

D'autres adjuvants organiques de détergence 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
30 copolymère qui est le produit réactionnel de quantités sensiblement équimolaires 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 de fabrique Sokalan CP5. Cet adjuvant de détergence sert à inhiber l'incrustation, même s'il est utilisé en petites quantités.

5 Des exemples de sels adjuvants de détergence organiques alcalins séquestrants que l'on peut utiliser avec les sels adjuvants de détergence ou en mélange avec d'autres adjuvants de détergence organiques et minéraux sont des aminopolycarboxylates
10 de métaux alcalins, d'ammonium ou d'ammonium substitué, par exemple l'éthylènediaminetétracétate (EDTA) de sodium et de potassium, les nitrilotriacétates (NTA) de sodium et de potassium, et les
15 N-(2-hydroxyéthyl)nitrilodiacétates de triéthanolammonium. Des sels mixtes des acides aminopolycarboxyliques correspondants sont également appropriés.

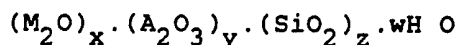
D'autres adjuvants de détergence appropriés du type organique comprennent des carboxyméthylsuccinates, des tartronates et des glycollates. Les
20 polyacétalcarboxylates sont particulièrement intéressants. Les polyacétalcarboxylates et leur utilisation dans des compositions détergentes sont décrits dans la demande de brevet FR-86 11 852 déposée le 19
25 Août 1986 par la Demanderesse 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 de façon à ajuster ou régler le pH et à rendre la composition anticorrosive vis-à-vis des
30 pièces de la machine à laver. On préfère les silicates de sodium dont les rapports $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ sont de 1,6/1 à 1/3,2, notamment d'environ 1/2 à 1/2,8. On peut également utiliser les silicates de potassium de mêmes rapports. Le silicate de métal alcalin préféré est le

disilicate de sodium.

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

On peut utiliser les aluminosilicates zéolitiques cristallins et amorphes insolubles dans l'eau. Les zéolites répondent généralement à la formule :



dans laquelle x est 1, y est un nombre de 0,8 à 1,2 et de préférence 1, z est un nombre de 1,5 à 3,5 ou davantage et de préférence de 2 à 3 et w est un nombre de 0 à 9 et de préférence de 2,5 à 6, et M est de préférence le sodium. Une zéolite représentative 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 supérieures, par exemple de 400 méq. par gramme.

Diverses zéolites (c'est-à-dire des aluminosilicates) cristallines que l'on peut utiliser sont décrites dans le brevet britannique N° 1 504 168, le brevet des E.U.A. 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 additifs utiles dans les compositions de la présente invention. Le bentonite est particulièrement utile. Cette matière est principalement de la montmorillonite qui est un silicate d'aluminium hydraté dont environ 1/6 des atomes d'aluminium peuvent être remplacés par des atomes de magnésium et avec lequel des quantités variables d'hydrogène, sodium, potassium, calcium, etc..., peuvent être faiblement combinées. Sous sa forme la plus purifiée (c'est-à-dire totalement exempte de sable, particules abrasives, etc...) convenant pour les détergents, la bentonite contient au moins 50% de montmorillonite et ainsi sa capacité d'échange de cations est d'au moins 50 à 75 méq. pour 100 g de bentonite. Des bentonites particulièrement préférées sont les bentonites du Wyoming ou de l'ouest des Etats Unis d'Amérique qui ont été vendues sous les désignations Thixo-jel 1, 2, 3 et 4 par Georgia Kaolin Co. Ces bentonites sont connues pour assouplir les textiles, comme décrit dans les brevets britanniques N° 401 413 et 461 221.

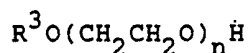
Agents de réglage de viscosité et anti-Gélification

Par l'incorporation, dans la composition détergente, d'une quantité efficace d'agents inhibant la gélification et réglant la viscosité du surfactif non ionique, on améliore les propriétés de conservation de la composition à l'entreposage. Les agents réglant la viscosité et inhibant la gélification agissent en abaissant la température à laquelle le surfactif non ionique forme un gel lorsqu'il est ajouté à l'eau. Ces agents réglant la viscosité et inhibant la gélification peuvent être, par exemple, un alcanol inférieur, par exemple l'alcool éthylique (voir brevet des E.U.A. N° 3 953 380), l'hexylène-

glycol, un polyéthylène-glycol, par exemple un polyéthylène-glycol ayant un poids moléculaire d'environ 400 (PEG 400), et des composés amphiphiles de bas poids moléculaire du type éther monoalkylique d'oxyde d'alkylène.

Les composés réglant la viscosité et inhibant la gélification que l'on préfère sont les composés amphiphiles. Les composés amphiphiles peuvent être considérés comme ayant une structure analogue à celle des 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 faible teneur en oxyde d'éthylène (environ 2 à 6 groupes oxyde d'éthylène par molécule).

Des composés amphiphiles appropriés sont représentés par la formule suivante :



dans laquelle R_3 est un groupe alkyle en C_2 - C_8 et n est un nombre d'environ 1 à 6, en moyenne.

En particulier, ces composés sont des éthers monoalkyliques inférieurs (C_2 à C_5) d'alkylène-glycols inférieurs (C_2 à C_3).

Plus particulièrement, ces composés sont des éthers monoalkyliques inférieurs (C_1 à C_5) de mono-, di- ou trialkylène-glycols inférieurs (C_2 à C_3).

Des exemples particuliers de composés amphiphiles appropriés comprennent l'éther monoéthylique d'éthylène-glycol ($C_2H_5-O-CH_2CH_2OH$), l'éther monobutylique de diéthylène-glycol ($C_4H_9-O-(CH_2CH_2O)_2H$), l'éther monobutylique de tétraéthylène-glycol ($C_4H_7-O-(CH_2CH_2O)_4H$), et l'éther monométhyle de dipropylène-glycol ($CH_3-O-(CH_2CH_2O)_2H$). l'éther

monobutylique de diéthylène-glycol est tout spécialement préféré.

5 Par l'incorporation dans la composition de l'éther monoalkylique d'alkylène-glycol inférieur de bas poids moléculaire, on diminue la viscosité de la composition de sorte qu'elle peut être versée plus facilement, on améliore la stabilité vis-à-vis de la sédimentation et on améliore la dispersibilité de la composition lorsqu'elle est ajoutée à de l'eau tiède
10 ou froide.

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

Dans une forme de réalisation de la présente invention, on peut ajouter à la composition un agent stabilisant qui est un ester alcanolique d'acide phosphorique ou un sel d'aluminium d'acide gras supérieur.
20

On peut obtenir des améliorations de la stabilité de la composition en incorporant une petite quantité efficace d'un composé organique acide de phosphore comportant un groupe acide -POH, par exemple
25 un ester partiel d'acide phosphoreux et d'un alcanol.

Comme décrit dans la demande de brevet FR-85.05 319 précitée, le composé organique acide de phosphore comportant un groupe acide -POH peut augmenter la stabilité de la suspension des adjuvants de détergence dans le surfactif non ionique liquide
30 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 de caractère

lipophile contenant par exemple plus de 5 atomes de carbone, par exemple 8 à 20 atomes de carbone.

5 Un exemple particulier est un ester partiel d'acide phosphorique et d'un alcool en C₁₆-C₁₈ (Empiphos 5632 de Marchon) ; il est constitué d'environ 35% de monoester et 65% de diester.

10 L'incorporation de très petites quantités du composé organique acide de phosphore rend la suspension stable à l'encontre de la sédimentation au repos tout en la laissant apte à être versée, cependant qu'avec ces faibles concentrations de stabilisant, par exemple inférieures à environ 1%, sa viscosité plastique diminue généralement.

15 On peut également améliorer les propriétés de stabilité et d'anti-sédimentation de la composition en y ajoutant une petite quantité efficace d'un sel d'aluminium d'un acide gras supérieur.

20 Les agents stabilisants du type sel d'aluminium font l'objet de la demande de brevet FR-86.02815 déposée le 28 Février 1986.

25 Les acides gras aliphatiques supérieurs préférés ont environ 8 à environ 22 atomes de carbone, mieux encore 10 à 20 atomes de carbone, et notamment environ 12 à 18 atomes de carbone. Le radical aliphatique peut être saturé ou insaturé et il peut être droit ou ramifié. Comme dans le cas des surfactifs non ioniques, on peut utiliser également des mélanges d'acides gras, par exemple ceux provenant de sources naturelles tels que l'acide gras de suif, 30 l'acide gras de coprah, etc...

Des exemples des acides gras à partir desquels on peut préparer les sels d'aluminium stabilisants comprennent l'acide décanoïque, l'acide dodécanoïque, l'acide palmitique, l'acide myristique, l'a-

cide stéarique, l'acide oléique, l'acide eicosanoïque, l'acide gras de suif, l'acide gras de coprah, des mélanges de ces acides, etc... Les sels d'aluminium de ces acides sont généralement disponibles dans le commerce, et on les utilise de préférence sous la forme à trois résidus d'acide, par exemple le stéarate d'aluminium sous forme de tristéarate d'aluminium $\text{Al}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_3$. On peut également utiliser les sels à un seul résidu d'acide, par exemple le monostéarate d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_2(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})$, et les sels à deux résidus d'acide, par exemple le distéarate d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$, et des mélanges de deux ou trois des sels d'aluminium à un, deux ou trois résidus d'acide. On préfère cependant au mieux que le sel d'aluminium à trois résidus d'acide constitue au moins 30%, de préférence au moins 50%, et mieux encore au moins 80%, de la quantité totale de sel d'aluminium d'acide gras.

Comme indiqué ci-dessus, les sels d'aluminium sont disponibles dans le commerce et peuvent être produits facilement, par exemple en saponifiant un acide gras, par exemple une graisse animale, l'acide stéarique, etc..., puis en traitant le savon résultant par l'alun, l'alumine, etc...

Il ne faut que de très petites quantités du sel d'aluminium stabilisant pour obtenir une amélioration de la stabilité physique.

Agents de Blanchiment

les agents de blanchiment se répartissent d'une façon générale, par commodité, en agents de blanchiment chlorés et en agents de blanchiment oxygénés. Les agents de blanchiment chlorés sont typiquement représentés par l'hypochlorite de sodium (NaOCl), le dichloro-isocyanurate de potassium (59%

de chlore actif) et l'acide trichloro-isocyanurique (95% de chlore actif). Les agents de blanchiment oxygénés sont préférés et ils sont représentés par des percomposés qui libèrent du peroxyde d'hydrogène en solution. Des exemples préférés comprennent les perborates, percarbonates et perphosphates de sodium et de potassium, et le monopersulfate de potassium. Les perborates, en particulier le perborate de sodium monohydraté, sont tout spécialement préférés.

Le composé peroxygéné est de préférence utilisé en mélange avec un activateur lui convenant. Des activateurs appropriés qui peuvent abaisser la température d'activité efficace de l'agent de blanchiment peroxygéné sont décrits par exemple dans le brevet des E.U.A. N° 4 264 466 ou à la colonne 1 du brevet des E.U.A. N° 4 430 244. Les composés polyacylés sont des activateurs que l'on préfère ; parmi eux, on préfère en particulier des composés tels que la tétra-acétyl-éthylène-diamine ("TAED") et le penta-acétyl-glucose.

D'autres activateurs utiles comprennent, par exemple, des dérivés d'acide acétylsalicylique, l'acide éthylidène-benzoïque-acétique et ses sels, l'acide éthylidène-carboxylique-acétique et ses sels, un anhydride alkyl-et alcényl-succinique, le tétra-acétylglycourile ("TAGU"), et leurs dérivés. 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.

L'activateur d'agent de blanchiment entre généralement en interaction avec le composé peroxygéné pour former un peroxyacide de blanchiment dans l'eau de lavage. Il est préférable d'inclure un agent séquestrant à haut pouvoir complexant afin d'inhiber

toute réaction indésirable entre ce peroxyacide et le peroxyde d'hydrogène en présence d'ions métalliques dans la solution de lavage.

Des agents séquestrants convenant à cet effet comprennent les sels de sodium de l'acide nitrilotriacétique (NTA), de l'acide éthylène-diamine-tétra-acétique (EDTA), de l'acide diéthylène-triamine-penta-acétique (DETPA), de l'acide diéthylène-triamine-pentaméthylène-phosphonique (DTPMP) vendu sous la marque de fabrique Dequest 2066, et de l'acide éthylène-diamine-tétraméthylène-phosphonique (EDITEMPA). Les agents séquestrants peuvent être utilisés seuls ou en mélange.

Afin d'éviter une perte du peroxyde de blanchiment, par exemple le perborate de sodium, résultant d'une décomposition sous l'action d'enzymes, par exemple la catalase, les compositions peuvent contenir de plus un composé inhibiteur d'enzyme, c'est-à-dire un composé capable d'inhiber la décomposition du peroxyde de blanchiment par voie enzymatique. Des composés inhibiteurs appropriés sont décrits dans le brevet des E.U.A. N° 3 606 990.

Comme composés inhibiteurs particulièrement intéressants, on peut citer le sulfate d'hydroxylamine et d'autres sels hydrosolubles d'hydroxylamine. Dans les compositions non aqueuses préférées de la présente invention, des quantités appropriées de sels d'hydroxylamine inhibiteurs peuvent être aussi faibles qu'environ 0,01 à 0,4%. Cependant, en général, des quantités appropriées d'inhibiteurs d'enzymes représentent au plus environ 15%, par exemple 0,1 à 10%, du poids de la composition.

En plus des adjuvants de détergences, divers autres additifs ou auxiliaires pour détergents peuvent

être présents dans le produit détergent afin de lui conférer d'autres propriétés désirées, qu'elles soient de nature fonctionnelle ou esthétique. Ainsi, on peut inclure dans la formulation des quantités mineures d'agents de mise en suspension ou d'antiredéposition des salissures, par exemple l'alcool polyvinylique, des amides gras, la carboxyméthyl-cellulose sodique et l'hydroxypropylméthyl-cellulose. Un agent antiredéposition préféré est une carboxyméthyl-cellulose sodique ayant un rapport CMC/MC de 2:1, vendue sous la marque de fabrique Relatin DM 4050.

On peut utiliser des aviveurs optiques pour les tissus de coton, de polyamide et de polyester. Des aviveurs optiques appropriés comprennent des compositions de stilbène, triazole et benzidine-sulfone, notamment un triazinyl-stilbène sulfoné substitué, le naphtotriazole-stilbène sulfoné, la benzidène-sulfone, etc..., ceux que l'on préfère au mieux étant des combinaisons de stilbène et de triazole. Un aviveur préféré est Stilbène Brightener N4 qui est un dimorpholino-dianalino-stilbène-sulfonate.

On peut ajouter des enzymes, de préférence des enzymes protéolytiques, telles que la subtilisine, la broméline, la papaine, 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 l'amylase. Une enzyme préférée est Esperase SL8 qui est une protéase. On peut également ajouter des agents antimousse, par exemple des composés siliconés, tels que Silicane L 7604.

On peut utiliser des bactéricides, par exemple le tétrachlorosalicylanilide et l'hexachlorophène, des fongicides, des colorants, des pigments (dispers-

bles dans l'eau), des conservateurs, des absorbeurs d'ultraviolet, des agents anti jaunissement tels que la carboxyméthyl-cellulose sodique, des modificateurs de pH et tampons de pH, des agents de blanchiment préservant les couleurs, un parfum, des teintures et des azurants tels que le bleu d'outremer.

La composition peut également contenir un épaississant ou dispersant minéral insoluble à très grande surface spécifique, par exemple de la silice finement divisée extrêmement fine (par exemple de 5-100 nanomètres de diamètre, telle que la silice vendue sous le nom Aerosil) ou les autres supports minéraux très volumineux décrits dans le brevet des E.U.A. N° 3 630 929, en proportions de 0,1 à 10 %, par exemple 1 à 5 %. Il est cependant préférable que les compositions qui forment des peroxyacides dans le bain de lavage (par exemple les compositions contenant un composé peroxygéné et un activateur pour celui-ci) soient sensiblement exemptes de tels composés et d'autres silicates ; il s'est avéré, dans ce cas, que la silice et les silicates favorisent une décomposition indésirable du peroxyacide.

Dans une forme de réalisation de l'invention, la stabilité des sels adjuvants de détergence dans la composition durant l'entreposage et la dispersabilité de la composition dans l'eau sont améliorées en broyant les adjuvants de détergence solides et en réduisant leur dimension particulaire 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 tripolyphosphate de sodium (TPP), sont généralement fournis en des dimensions particulières d'environ 100, 200 ou 400 micromètres. La phase de surfactif non ionique li-

guide peut être mélangée avec les adjuvants de détergence solides avant ou après l'opération de broyage.

5 Dans une forme de réalisation préférée de l'invention, le mélange de surfactif non ionique liquide et d'ingrédients solides est soumis à un broyage par 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
10 (par exemple 1 micromètres). De préférence, moins d'environ 10 %, et notamment moins d'environ 5 %, de la totalité des particules en suspension ont des dimensions particulières supérieures à 10 micromètres. Les compositions dont les particules dispersées sont
15 d'aussi petite dimension présentent une meilleure stabilité vis-à-vis de la séparation ou de la séparation à l'entreposage. Par l'addition d'un excès, en sus de ce qui est nécessaire pour former le macro-complexe salin, du surfactif non ionique à terminaison acide,
20 on peut abaisser la limite d'écoulement de ces dispersions et favoriser la dispersabilité des dispersions, sans qu'il y corresponde une diminution de la stabilité des dispersions à l'encontre de la sédimentation.

Pour l'opération de broyage, il est préférable que la proportion d'ingrédients solide soit
25 assez élevée (par exemple d'au moins environ 40 %, comme d'environ 50 %) pour que les particules solides soient en contact entre elles et ne soient sensiblement pas isolées les unes des autres par le surfactif
30 non ionique liquide. Après l'étape de broyage, toute quantité de surfactif non ionique liquide restant à incorporer peut être ajoutée à la composition broyée. Des broyeurs où sont utilisées des billes de broyage (broyeurs à billes) ou des éléments de broyage mobiles

similaires ont donné de très bons résultats. Ainsi, on peut utiliser un broyeur à attrition de laboratoire travaillant par charges discontinues comprenant des billes de broyage en stéatite de 8 mm de diamètre.

5 Pour opérer à plus grande échelle, on peut utiliser un broyeur travaillant en continu dans lequel se trouvent des billes de broyage de 1 mm ou 1,5 mm de diamètre qui opèrent dans un très petit intervalle entre un

10 stator et un rotor fonctionnant 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 de matières solides dans un broyeur qui n'effectue pas un broyage aussi fin (par exemple un

15 broyeur colloïdal) afin de réduire la dimension particulaire à moins de 100 micromètres (par exemple à environ 40 micromètres) avant l'étape de broyage à un diamètre particulaire moyen inférieur à environ 10 micromètres dans le broyeur à billes travaillant en

20 continu.

Dans des compositions détergentes liquides pour gros travaux de blanchissage préférées de l'invention, des proportions typiques des ingrédients sont les suivantes (les pourcentages étant basés sur le

25 poids total de la composition, sauf spécification contraire) :

Détergent surfactif non ionique liquide : dans l'intervalle d'environ 10 à 70, notamment 20 à 60%, par exemple environ 30 à 50 %.

30 Surfactif non ionique à terminaison acide : en une proportion dans l'intervalle d'environ 1 à 15, notamment 1,5 à 10 %, par exemple environ 2 à 5 % (dans le complexe).

Assouplissant du type sel d'ammonium quater-

naire : dans l'intervalle de 1,5 à 20, notamment environ 2,0 à 15 %, par exemple 5 à 10 % (dans le complexe).

5 Macro-complexe salin de surfactif non ionique à terminaison acide/sel d'ammonium quaternaire : en une proportion dans l'intervalle d'environ 2,5 à 35, notamment 3,5 à 25 %, par exemple 7 à 15 %.

10 Adjuvant de détergence, tel que du tripolyphosphate de sodium (TPP) : dans l'intervalle d'environ 0 à 60, notamment 10 à 50 %, par exemple environ 15 à 35 %.

Silicate de métal alcalin : dans l'intervalle d'environ 0 à 30, notamment 5 à 25 %, par exemple environ 10 à 20 %.

15 Copolymère d'acide polyacrylique et d'anhydride polymaléique, sel de métal alcalin, comme agent anti-incrustation : dans l'intervalle d'environ 0 à 10, notamment 2 à 8 %, par exemple environ 3 à 5 %.

20 Alkylène-glycol comme agent réglant la viscosité et inhibant la gélification : en une proportion dans l'intervalle d'environ 5 à 30, notamment 5 à 25 %, par exemple environ 5 à 15 %. Les agents réglant la viscosité et inhibant la gélification que l'on préfère sont les éthers mono-alkyliques d'alkylène-glycols.

25 Ester alcanolique d'acide phosphorique comme agent stabilisant : dans l'intervalle de 0 à 2,0, notamment 0,1 à 2,0 %, par exemple 0,10 à 1,0 %

30 Sel d'aluminium d'acide gras comme agent stabilisant : dans l'intervalle d'environ 0 à 5,0, notamment 0,5 à 2,0 %, par exemple environ 0,1 à 1,0%.

Agent de blanchiment : dans l'intervalle d'environ 0 à 30, notamment 2 à 20 %, par exemple environ 5 à 15 %.

Activateur d'agent de blanchiment : dans

l'intervalle d'environ 0 à 15, notamment 1 à 10 %, par exemple environ 3 à 6 %.

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

Agent antiredéposition : dans l'intervalle d'environ 0 à 5,0, notamment 0,5 à 4,0 %, par exemple 1,0 à 3,0 %.

10 Aviveur optique : dans l'intervalle d'environ 0 à 2,0, notamment 0,25 à 1,0 %, par exemple 0,25 à 0,75 %.

Enzymes : dans l'intervalle d'environ 0 à 3,0, notamment 0,5 à 2,0 %, par exemple 0,75 à 1,25 %.

15 Parfum : dans l'intervalle d'environ 0 à 3,0, notamment 0,25 à 1,25 %, par exemple 0,75 à 1,0 %.

Colorant : dans l'intervalle d'environ 0 à 0,10, notamment 0,0025 à 0,050 %, par exemple 0,0025 à 0,010 %.

20 Divers additifs précédemment mentionnés peuvent être facultativement ajoutés pour obtenir la fonction désirée des matières ajoutées.

25 On peut utiliser des mélanges des agents réglant la viscosité et inhibant la gélification, par exemple des agents antigélification du type éther alkylé d'alkylène-glycol, avec l'agent stabilisant antisédimentation, et on peut dans certains cas tirer avantage de l'utilisation de tels mélanges.

30 Les additifs doivent être choisis de telle façon qu'ils soient 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 la formulation ou composition totale, sauf indication contraire.

La composition détergente liquide non aqueuse concentrée à base de surfactif non ionique de la présente invention est facilement distribuée dans l'eau d'une machine à laver.

5 Les compositions détergentes liquides à surfactif non ionique de la présente invention sont de préférence non aqueuses, par exemple sensiblement anhydres. Bien que l'on puisse tolérer des quantités mineures d'eau, il est préférable que les compositions
10 contiennent moins de 3 %, de préférence moins de 2 %, et mieux encore moins de 1 % d'eau.

Dans les machines à laver domestiques actuellement utilisées, on utilise environ 250 grammes de détergent en poudre pour laver et assouplir une
15 pleine charge de linge. Selon la présente invention, il ne faut qu'environ 70-80 cm³ ou environ 85-110 grammes de la composition détergente liquide concentrée à surfactif non ionique.

Dans une forme de réalisation de l'invention, une composition détergente de formule typique est préparée en utilisant les ingrédients énumérés
20 ci-dessous :

	<u>% en poids</u>
Détergent surfactif non ionique	30-50
25 Surfactif à terminaison acide	1,5-10,0
Sel d'ammonium quaternaire, agent assouplissant	2,0-15
Phosphate, sel adjuvant de détergence	15-35
30 Copolymère d'acide polyacrylique et d'anhydride polymaléique, sel de métal alcalin, agent anti-incrustation (Sokalan CP-5)	3-5

Alkylène-glycol, agent réglant la

	viscosité et inhibant la gélification	5-15
	Agent antiredéposition	1-3,0
	Perborate de métal alcalin, agent de blanchiment	5-15
5	Activateur d'agent de blanchiment (TAED)	3,0-6,0
	Ester alcanolique d'acide phosphorique (Empiphose 5632)	0-3,0
	Agent séquestrant	0,75-1,25
10	Aviveur optique (Stilbene Brightener N4)	0,25-0,75
	Enzymes (Protease-Esperase SL8)	0,75-1,25
	Parfum	0-3,0
	Colorant (Blue Foulon Sandolan)	0-0,10

15 Les exemples non limitatifs suivants illustrent plus particulièrement la présente invention.

EXEMPLE 1

20 On prépare une composition détergente liquide non aqueuse concentrée à surfactif non ionique, à partir des ingrédients suivants en les proportions indiquées.

		<u>% en poids</u>
25	Mélange d'alcool gras en C ₁₃ -C ₁₅ condensé avec 7 moles d'oxyde de propylène et 4 moles d'oxyde d'éthylène et d'alcool gras en C ₁₃ -C ₁₅ condensé avec 5 moles d'oxyde de propylène et 10 moles d'oxyde d'éthylène	40
30	Produit réactionnel à terminaison acide de Dobanol 91-5 avec l'anhydride succinique	2,0
	Sel d'ammonium quaternaire (1)	6,0
	Tripolyphosphate de sodium (TPP)	26,5
	Ether monobutylique de diéthylène-glycol (agent antigélification)	10,0

	Perborate de sodium monohydraté (agent de blanchiment)	10,0
	Tétraacétyléthylène-diamine (TAED) (activateur d'agent de blanchiment)	4,0
5	Aviveur au stilbène	0,5
	Protéase (Espérase)	1,0

(1) Le sel d'ammonium quaternaire utilisé comme agent assouplissant est Ethoquat 2T14 qui est un chlorure de di(suif)yl-ammonium quaternaire diéthoxyllé ($x+y=4$).

Il apparaît que l'addition de l'association de surfactif non ionique à terminaison acide/sel d'ammonium quaternaire améliore notablement les propriétés d'assouplissement des tissus de la composition, sans réduire les propriétés détergentes de la composition.

On broie la composition pendant 1 heure pour réduire à moins de 40 micromètres la dimension particulaire des sels adjuvants de détergence en suspension. On constate que la composition détergente formulée est stable et non gélifiante à l'entreposage et possède un grand pouvoir détergent.

On lave du linge sale dans une machine à laver automatique en utilisant la composition détergente et on le sèche. On contrôle le linge sec et on constate qu'il est très souple au toucher.

EXEMPLE 2

On prépare deux compositions détergentes liquide non aqueuses concentrées à base de surfactif non ionique, à partir des ingrédients suivants en les proportions indiquées.

	A	B
5		
Mélange d'alcool gras en C ₁₃ -C ₁₅ condensé avec 7 moles d'oxyde de propylène et 4 moles d'oxyde d'éthylène et d'alcool gras en C ₁₃ -C ₁₅ condensé avec 5 moles d'oxyde de propylène et 10 moles d'oxyde d'éthylène	13,5	-
Surfactant T7	10,0	15,0
Surfactant T9	10,0	15,0
Dobanol 91-5 à terminaison acide	5,0	2,5
10 Sel d'ammonium quaternaire (1)	-	7,5
Tripolyphosphate de sodium (TPP)	29,7	29,5
Copolymère d'acide polyacrylique et d'anhydride polymaléique, sel de métal alcalin, (agent anti-incrustation) (Sokalan CP-5)	4,0	4,0
15 Ether monobutylique de diéthylène-glycol	10,0	10,0
Agent antiredéposition (Relatin DM 4096 (CMC/MC))(2)	1,0	1,0
20 Ester alcanolique d'acide phosphorique (Empiphos 5632)	0,3	-
Perborate de sodium monohydraté	0,0	9,0
TAED	4,5	4,5
Agent séquestrant (Dequest 2066)	1,0	1,0
25 Aviveur optique	0,5	0,5
Espérase	1,0	1,0
Colorant (Blue Foulon Sandolan)	0,0075	0,0075
Parfum	0,4925	0,4925

30 (1) Ethoquat 2T14 qui est un chlorure de di(suif)yl-ammonium quaternaire diéthoxylé (x+y=4).

(2) Mélange à 2:1 de carboxyméthyl-cellulose sodique

et d'hydroxy-méthyl-cellulose.

5 On broie les deux compositions pendant environ 60 minutes pour réduire à moins de 40 micromètres la dimension particulaire des sels adjuvants de détergence en suspension. On teste les deux compositions en lavant de petites charges de linge sale à 45°C et à une température ambiante de 10°C.

10 Par comparaison des résultats d'essai obtenus avec la composition B de l'invention, contenant le macro-complexe salin de surfactif non ionique à terminaison acide/sel d'ammonium quaternaire assouplissant, à la composition A, ne contenant que le surfactif non ionique à terminaison acide, on obtient les résultats suivants :

15 Evaluation de Δ Rd :

	<u>A</u>	<u>B</u>
20 Vin	32	30
Cecemel	21	21
Krefeld	22	22

25 Souplesse : Avec la composition B, le dépôt de sel d'ammonium quaternaire est mis en évidence par le bleu de bromophénol. Un jury de dix personnes établit l'existence d'une supériorité légère mais significative (plus de 95 %) de la composition B.

30 Les résultats obtenus montrent que l'addition à la composition d'une quantité aussi petite que 7,5 % de sel d'ammonium quaternaire assouplissant sous forme du macro-complexe salin avec le surfactif non ionique à terminaison acide de la présente invention améliore sensiblement les propriétés assouplissantes sans notablement affecter défavorablement les pro-

priétés détergentes de la composition.

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

10 Les sels adjuvants de détergence peuvent être utilisés tels qu'ils sont 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
15 le mélange et complété après le mélange avec le surfactif liquide. On préfère les compositions qui contiennent des particules en suspension d'adjuvants de détergence et de matières solides dont la dimension particulaire est inférieure à 40 micromètres.

REVENDICATIONS

5 1. Composition détergente pour nettoyer et assouplir des tissus, caractérisée en ce qu'elle comprend un macro-complexe salin d'un surfactif non ionique à terminaison acide et d'un agent assouplissant du type sel cationique d'ammonium quaternaire, ce macro-complexe salin s'hydrolysant lentement par addition à un bain aqueux de lavage en libérant l'agent assouplissant quaternaire pour que ce dernier se dépose sur les tissus soumis au nettoyage et les assouplisse.

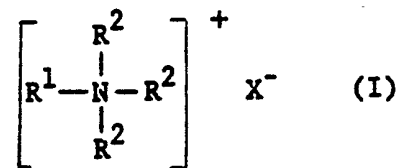
10 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle est liquide et non aqueuse et comprend un détergent surfactif non ionique liquide.

15 3. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le surfactif non ionique à terminaison acide est le produit réactionnel avec un acide polycarboxilique ou un anhydride d'acide polycarboxilique d'un surfactif non ionique qui est un alcool gras polyalcoxylé par des groupes alcoxy en C₂-C₃ portant un groupe terminal OH.

20 4. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le macro-complexe salin est constitué de quantités à peu près équimolaires du surfactif non ionique à terminaison acide et du sel cationique d'ammonium quaternaire assouplissant.

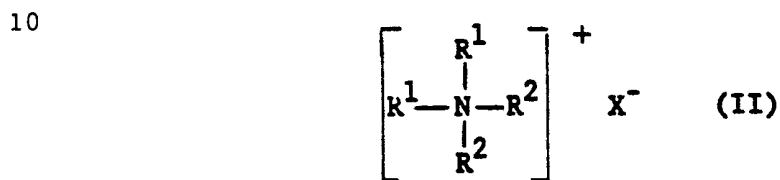
25 5. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le sel cationique d'ammonium quaternaire est représenté par la formule :

30



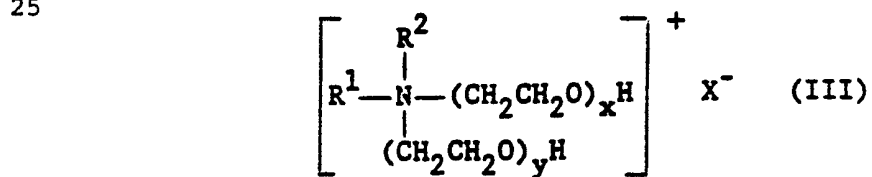
5 dans laquelle R^1 est un radical aliphatique à longue chaîne ayant 10 à 22 atomes de carbone, les radicaux R^2 sont indépendamment l'un de l'autre des groupes alkyles ou hydroxyalkyles inférieurs, et X est un anion formateur de sel hydrosoluble.

6. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le sel cationique d'ammonium quaternaire est représenté par la formule :



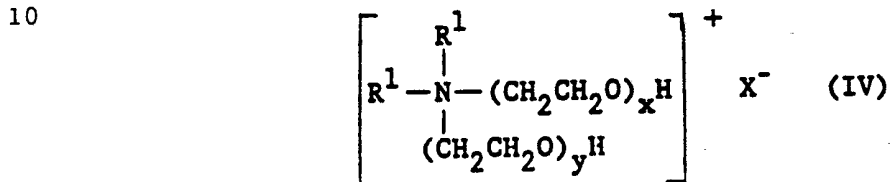
15 dans laquelle les radicaux R^1 sont indépendamment l'un de l'autre des radicaux aliphatiques à longue chaîne ayant 10 à 22 atomes de carbone, les radicaux R^2 sont indépendamment l'un de l'autre des groupes alkyles ou hydroxyalkyles inférieurs, et X est un anion formateur de sel hydrosoluble.

20 7. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le sel cationique d'ammonium quaternaire est représenté par la formule :



5 dans laquelle R^1 est un radical aliphatique à longue chaîne ayant 10 à 22 atomes de carbone, R^2 est un groupe alkyle ou hydroxyalkyle inférieur, x et y sont chacun des nombres positifs supérieurs ou égaux à 1 et la somme $x+y$ est de 2 à 15, et X est un anion formateur de sel hydrosoluble.

8. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le sel cationique d'ammonium quaternaire est représenté par la formule :



15 dans laquelle les radicaux R^1 sont indépendamment l'un de l'autre des radicaux aliphatiques à longue chaîne ayant 10 à 22 atomes de carbone, x et y sont chacun des nombres positifs supérieurs ou égaux à 1 et la somme $x+y$ est de 2 à 15, et X est un anion formateur de sel hydrosoluble.

20 9. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend un détergent surfactif non ionique liquide.

25 10. Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce qu'elle comprend 30 à 50 pour cent de détergent surfactif non ionique liquide.

30 11. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend un ou plusieurs additifs pour détergents choisis parmi un sel minéral adjuvant de détergence, un agent anti-incrustation, un silicate de métal alcalin, un agent de blanchiment, un

activateur d'agent de blanchiment, un agent séquestrant, un agent antiredéposition, un aviveur optique, des enzymes, un parfum et un colorant.

5 12. Composition selon la revendication 11, caractérisée en ce que le sel minéral adjuvant de détergence comprend un polyphosphate de métal alcalin.

10 13. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le surfactif non ionique à terminaison acide présent dans le complexe constitue 1 à 15 % du poids de la composition.

15 14. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient, sous forme du complexe, environ 1,5 à environ 20 pour cent en poids, par rapport à la composition totale, d'un agent assouplissant du type sel d'ammonium quaternaire qui est choisi parmi un sel de mono(alkyle supérieur)-tri(alkyle inférieur)-ammonium quaternaire (I), un sel de di(alkyle supérieur)-di(alkyle inférieur)-ammonium quaternaire (II), un sel de mono(alkyle supérieur)-mono(alkyle inférieur)-ammonium quaternaire diéthoxylé (III), et un sel de di(alkyle supérieur) ammonium quaternaire diéthoxylé (IV).

20 15. Composition détergente liquide non aqueuse renforcée pour gros travaux de blanchissage qui peut être versée à températures basses et élevées et ne se gélifie pas en étant mélangée à de l'eau froide, caractérisée en ce qu'elle comprend :

25 au moins un surfactif non ionique liquide en une proportion d'environ 10 à environ 70 pour cent en poids ;

30 au moins un sel minéral adjuvant de détergence en suspension dans le surfactif non ionique, en une proportion d'environ 0 à environ 60 pour cent en poids ;

environ 1 à 15 % en poids d'un surfactif non ionique à terminaison acide sous forme d'un macro-complexe salin formé avec environ 1,5 à 20,0 pour cent en poids d'un agent assouplissant du type sel d'ammonium quaternaire qui est choisi parmi un sel de mono(alkyle supérieur)-tri(alkyle inférieur)-ammonium quaternaire (I), un sel de di(alkyle supérieur)-di(alkyle inférieur)-ammonium quaternaire (II), un sel de mono(alkyle supérieur)-mono(alkyle inférieur)-ammonium quaternaire diéthoxylé (III) et un sel de di(alkyle supérieur)-ammonium quaternaire diéthoxylé (IV).

16. Composition selon la revendication 15, caractérisée en ce qu'elle comprend environ 5 à 30 pour cent en poids d'un mono-éther allylique d'alkylène-glycol comme additif réglant la viscosité et inhibant la gélification.

17. Composition selon la revendication 15, caractérisée en ce qu'elle contient un ou plusieurs additifs pour détergents choisis parmi les suivants : enzymes, inhibiteurs de corrosion, agents antimousse, supprimeurs d'écume, agents antiredéposition ou de mise en suspension des salissures, agents anti jaunissement, colorants, parfums, aviveurs optiques, agents azurants, modificateurs de pH, tampons de pH, agents de blanchiment, stabilisants d'agent de blanchiment, activateurs d'agent de blanchiment, inhibiteurs d'enzymes et agents sequestrants.

18. Composition selon la revendication 15, caractérisée en ce qu'elle comprend, sur base pondérale : environ 30-50 % de surfactif non ionique, environ 2,0-5,0 % de surfactif non ionique à terminaison acide, environ 5-10 % de sel d'ammonium quaternaire assouplissant, environ 15-35 % de tripolyphosphate de sodium (TPP), environ 5-15 % d'éther

monobutylique de diéthylène-glycol, environ 5-15 % de perborate de sodium monohydraté comme agent de blanchiment, et environ 3-6 % de tétraacétyléthylène-diamine (TAED) comme activateur d'agent de blanchiment.

5 19. Procédé pour nettoyer des tissus et les assouplir, caractérisé en ce qu'il consiste à laver les tissus, dans une machine à laver automatique disposant d'un cycle de lavage et d'un cycle de rinçage, avec une composition détergente comprenant un macro-complexe salin d'un surfactif non ionique à terminaison acide et d'un agent assouplissant cationique du type sel d'ammonium quaternaire, si bien que le macro-complexe salin s'hydrolyse lentement dans la li-
10 queur de lavage pendant le cycle de lavage en libérant lentement le sel d'ammonium quaternaire assouplissant
15 pour que celui-ci se dépose sur les tissus.

20 20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce qu'il consiste à laver les tissus avec la composition détergente de la revendication 4.

20 21. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce qu'il consiste à laver les tissus avec la composition détergente de la revendication 15.

25 22. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce qu'il consiste à laver les tissus avec la composition détergente de la revendication 18.