

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 641 544**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **90 00103**

⑤1 Int Cl⁵ : C 11 D 7/60, 3/60 // (C 11 D 7/60, 7:06, 7:26)
(C 11 D 7:36) (C 11 D 3/60, 3:04, 3:36) (C 11 D 3:37).

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②2 Date de dépôt : 5 janvier 1990.

③0 Priorité : DE, 7 janvier 1989, n° P 39 00 310.8.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 28 du 13 juillet 1990.

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

⑦1 Demandeur(s) : SANDOZ S.A. — CH.

⑦2 Inventeur(s) : Jean-Pierre Chavannes.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Sandoz Huingue SA.

⑤4 Compositions détergentes, sans phosphates ni silicates, pour lavage.

⑤7 La composition aqueuse, sans phosphates ni silicates,
comprend *i* 5 à 45 % d'une substance alcaline, *ii* 0,5 à 20 %
d'un polycarboxylate et *iii* 0,1 à 10 % d'un phosphonate, le
reste comprenant de l'eau.

De telles compositions sont utiles dans des liquides pour
laver la vaisselle ou dans des systèmes ou circuits pour du
lavage industriel.

FR 2 641 544 - A1

L'invention concerne des compositions aqueuses de lavage, sans phosphates ni silicates, qui contiennent une substance alcaline et une combinaison d'un polycarboxylate et d'un phosphonate.

5 Il est souhaitable d'éviter que des compositions de lavage contiennent des phosphates et/ou des silicates. Il est bien connu que les phosphates sont écologiquement indésirables et, en fait, dans certains pays, ils ne sont plus autorisés. Les silicates ont l'inconvénient de tendre à
10 former des dépôts dans les machines particulières ou ménagères de lavage dans lesquelles on les utilise.

Selon l'invention, celle-ci propose une composition aqueuse de lavage, dépourvue de phosphates et de silicates, comprenant :

15 (i) 5 à 45 % d'une substance alcaline,
(ii) 0,5 à 20 % d'un polycarboxylate, et
(iii) 0,1 à 10 % de phosphonate, le reste comprenant de l'eau.

Quand on prépare des compositions selon l'invention,
20 le polycarboxylate et/ou le phosphonate peuvent être formés sur place par addition de l'acide libre correspondant qui, au contact de la substance alcaline, forme le sel, ou bien par addition de la forme sel en soi.

Tous les pourcentages donnés dans les compositions
25 selon l'invention sont en poids du composé actif ou de la matière active et ces pourcentages se rapportent à la composition totale.

En outre, des compositions selon l'invention peuvent contenir d'autres additifs, par exemple d'autres agents de
30 séquestration et/ou des inhibiteurs de la corrosion.

De préférence, dans les compositions selon l'invention, le rapport entre le polycarboxylate et le phosphonate va de 1:1 à 30:1, mieux de 1,5:1 à 12:1.

Des compositions selon l'invention peuvent servir de
35 donneurs de substances alcalines dans des procédés industriels de lavage. De préférence, une telle composition selon l'invention comprend :

(i) 15 à 35 %, mieux 18 à 30 %, de substance alcaline ,

(ii) 3 à 10 %, mieux 4 à 7 % de polycarboxylate, et

(iii) 0,2 à 1,5 %, encore mieux 0,5 à 1,2 % de phosphonate, le reste étant constitué par de l'eau et par un ou plusieurs composés choisis parmi des agents de séquestration et des inhibiteurs de la corrosion.

Les compositions selon l'invention peuvent également servir de liquides de lavage destinés à servir dans une machine à laver la vaisselle. De telles compositions doivent être dépourvues de tous composés contenant du chlore. De préférence, une telle composition selon l'invention comprend :

(i) 10 à 35 %, mieux 13 à 20 %, de substance alcaline ,

(ii) 0,5 à 15 %, mieux 0,5 à 10,5 % de polycarboxylate, et

(iii) 0,2 à 5 %, mieux 0,4 à 3 % de phosphonate, le reste comprenant de l'eau.

Le pH de ces compositions est de préférence supérieur à 10.

Les substances alcalines que l'on utilise de préférence dans les compositions aqueuses selon l'invention sont des hydroxydes ou carbonates de métaux alcalins, mieux des hydroxydes ou carbonates de sodium ou de potassium. La substance alcaline peut être utilisée sous forme solide ou sous forme d'une solution aqueuse très fortement concentrée.

De préférence, dans une composition selon l'invention, le polycarboxylate est un composé qui provient de préférence de polymères à poids moléculaire moyen à élevé (ayant de préférence un poids moléculaire de 800 à 300 000, mieux de 1 000 à 250 000, en particulier de 4 000 à 120 000), encore mieux, il provient de l'un des acides suivants :

l'acide méthacrylique, l'acide acrylique, l'acide α -hydroxyacrylique, l'acide maléique ou leurs copolymères.

De tels acides polycarboxyliques sont en solution aqueuse. De préférence, l'acide polycarboxylique est sous forme d'un sel de métal alcalin, de préférence sous forme des sels de sodium ou de potassium. De préférence, le polymère est un polymère de type polyacrylate.

Des phosphonates préférés sont ceux provenant d'un acide hydroxyalkylène (en C_1 à C_4) phosphonique ou d'un acide aminométhylène phosphonique ou d'un acide phosphonique (alkylène en C_1 à C_4) carboxylique. Mieux, l'acide phosphonique est un acide dérivant de :

- l'acide 1-hydroxyéthane-1,1-diphosphonique (HEDP),
- l'acide aminotri (méthylène phosphonique) (ATMP),
- l'acide éthylènediamine tétra(méthylène phosphonique) (EDTMP),
- l'acide diéthylènetriamine penta(méthylène phosphonique) (DETPMP),
- l'acide hexaméthylènediamine tétra(méthylène phosphonique),
- l'acide (oxyde d'amine) tri(méthylène phosphonique), et
- l'acide 2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylique (PBTC).

De préférence, les compositions selon l'invention contiennent un ou plusieurs agents de séquestration, choisis parmi des sels de l'acide nitrilotriacétique et de l'acide citrique. De préférence, la quantité de l'agent de séquestration que l'on utilise est de 3 à 20 %, sur la base du poids de la composition. Des formes solides préférées sont celles provenant des métaux alcalins, par exemple le sodium et le potassium.

Quand on doit utiliser une composition selon l'invention comme liquide pour machine à laver la vaisselle (et, donc, comme composition qui ne contient pas de composés contenant du chlore), la composition inclut, de façon facultative, un ou plusieurs inhibiteurs de la corrosion. Des inhibiteurs préférés de la corrosion sont choisis parmi le nitrite de sodium, les benzotriazoles et les

tolyltriazoles. De préférence, quand un inhibiteur de la corrosion est présent, il est présent de préférence en une quantité choisie entre 0,5 et 1 % de nitrite de sodium et 0,2 à 0,4 % de benzotriazole ou de tolyltriazole.

5 Quand on les utilise comme liquides pour machines à laver la vaisselle, les compositions selon l'invention (c'est-à-dire des compositions sans composé contenant du chlore) ont des propriétés extrêmement bonnes de lavage et de nettoyage et, aussi, elles ne présentent pas les incon-
10 vénients précités associés à des liquides de lavage contenant du phosphate et du silicate.

 Quand on les utilise comme donneurs de substance alcaline dans des liquides industriels de lavage, les compositions selon l'invention produisent des concentrés
15 stables, fortement alcalins qui, par addition d'agents tensioactifs anioniques ou non ioniques, forment d'utiles liquides pour lavages industriels.

 L'invention sera maintenant illustrée par les exemples suivants, dans lesquels toutes les quantités sont
20 données en pourcentage du poids de la composition.

 L'acide polyacrylique A possède un poids moléculaire de 100 000, et il sert sous forme de solution à 29 % de l'acide à demi neutralisé (sous forme du sel de sodium),

 l'acide polyacrylique B a un poids moléculaire de
25 4 500 et il sert sous forme de solution à 49 %,

 le sel de sodium de l'acide nitrilotriacétique (NTA) sert sous forme de solution à 40 %,

 l'acide diéthylènetriamine penta(méthylène phosphonique) (DETPMP) sert sous forme de solution à 50 %, et

30 l'acide 1-hydroxyéthane-1,1-diphosphonique (HEDP) sert sous forme de solution à 60 %, toutes les solutions étant aqueuses.

Exemples 1 à 8

 On prépare les compositions suivantes comme suit :

35

Tableau 1

	1	2	3	4	5	6	7	8
Eau déminéralisée	58	39	58	54	36	55	46	56,2
5 Hydroxyde de sodium à 98 %	20	30	10	22	15	21	15	24,8
Hydroxyde de potassium à 95 %	-	-	10	-	20	-	15	-
10 Acide polyacrylique B	13	20	10	-	-	7	5	9,5
Acide polyacrylique A	-	-	-	15	15	7	5	-
NTA	8	10	10	8	12	9	12	8,5
DETPMP	0,5	0,5	1	0,5	1	0,5	1	0,5
15 HEDP	0,5	0,5	1	0,5	1	0,5	1	0,5

100 100 100 100 100 100 100 100

Ces compositions sont utiles comme donneurs d'une substance alcaline dans des systèmes ou circuits de lavage industriel.

Exemples 9 à 14

On prépare comme suit les compositions suivantes :

Tableau II

	9	10	11	12	13	14
Eau déminéralisée	39	33	26	27	23	43,7
Nitrite de sodium	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	-
5 NTA	12	12	12	12	12	38,0
Hydroxyde de sodium à 98 %	14	16	18	15	15	15,3
Hydroxyde de potassium à 95 %	-	-	-	15	17	-
10 Acide polyacrylique B	30	15	-	20	15	2,0
Acide polyacrylique A	-	17	35	-	6	-
DETPMP	2	3	3	5	5	1,0
15 HEDP	2	3	5	5	6	-
Tolyltriazole	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	-

100 100 100 100 100 100

Les compositions des exemples 9 à 14 sont utiles à
 20 titre de liquides pour machines à laver la vaisselle.

25

30

35

REVENDEICATIONS

1. Composition aqueuse, dépourvue de phosphates et de silicates, caractérisée en ce que cette composition comprend :
- 5 (i) 5 à 45 % d'une substance alcaline,
 (ii) 0,5 à 20 % d'un polycarboxylate, et
 (iii) 0,1 à 10 % de phosphonate, le reste comprenant de l'eau.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le rapport entre le polycarboxylate et le phosphonate est de 1:1 à 30:1.
3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle comprend :
- 15 (i) 15 à 35 % d'une substance alcaline,
 (ii) 3 à 10 % de polycarboxylate, et
 (iii) 0,2 à 1,5 % de phosphonate,
 le reste étant constitué par de l'eau et par un ou plusieurs composés choisis parmi des agents de séquestration et des inhibiteurs de la corrosion.
- 20 4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle comprend
- (i) 10 à 35 % d'une substance alcaline,
 (ii) 0,5 à 15 % de polycarboxylate, et
 (iii) 0,2 à 5 % de phosphonate, le reste comprenant
- 25 de l'eau.
5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la substance alcaline qui y est utilisée est un hydroxyde ou carbonate de métal alcalin.
- 30 6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le polycarboxylate a un poids moléculaire de 1 000 à 250 000.
7. Composition selon la revendication 6, dans laquelle le carboxylate est un sel choisi parmi l'un de
- 35 ceux dérivant de l'un des acides suivants : l'acide méthacrylique, l'acide acrylique, l'acide α -hydroxyacrylique, l'acide maléique, ou leurs copolymères.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les phosphonates sont des sels de l'un des acides suivants :

un acide hydroxy alkylène (en C₁ à C₄) phosphonique
5 ou un acide aminométhylène phosphonique ou un acide phosphonique (alkylène en C₁ à C₄) carboxylique.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le phosphonate est un sel d'un ou plusieurs des acides phosphoniques
10 suivants :

l'acide 1-hydroxyéthane-1,1-diphosphonique (HEDP),
l'acide aminotris(méthylène phosphonique) (ATMP), l'acide
éthylènediamine tétrakis (méthylène phosphonique) (EDTMP),
l'acide diéthylènetriamine penta(méthylène phosphonique)
15 (DETPMP), l'acide hexaméthylènediamine tétra(méthylène
phosphonique, l'acide (oxyde d'amine) tris(méthylène phosphonique)
et l'acide 2-phosphonobutane-1,2,4-
tricarboxylique (PBTC).

10. Composition selon l'une quelconque des revendications
20 précédentes, caractérisée en ce qu'elle comporte également un ou plusieurs agents de séquestration choisis parmi des sels de l'acide nitrilotriacétique et de l'acide citrique.

11. Composition détergente, caractérisée en ce
25 qu'elle contient une composition selon l'une quelconque des revendications précédentes et un ou plusieurs agents tensioactifs.

12. Composition détergente selon la revendication
11, caractérisée en ce que les agents tensioactifs sont
30 choisis parmi des agents tensioactifs anioniques et des agents tensioactifs non ioniques.