

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 735 132 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
02.10.1996 Bulletin 1996/40

(51) Int Cl.⁶: **C11D 3/12, C11D 3/36,
C11D 3/37, C11D 3/08**

(21) Numéro de dépôt: **96400604.3**

(22) Date de dépôt: **22.03.1996**

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU NL
PT SE**

• **Boittiaux, Patrick**
94160 Saint Mandé (FR)

(30) Priorité: **29.03.1995 FR 9503673**

(74) Mandataire: **Fabre, Madeleine-France et al**
RHONE-POULENC CHIMIE,
Direction de la Propriété Industrielle,
25 Quai Paul Doumer
92408 Courbevoie Cédex (FR)

(71) Demandeur: **RHONE-POULENC CHIMIE S.A.**
92408 Courbevoie (FR)

(72) Inventeurs:
• **Avice, Maryline**
95100 Argenteuil (FR)

(54) **Formulation détergente compacte en poudre pour lavage du linge**

(57) Formulation détergente compacte en poudre pour le lavage du linge comprenant:

- [SB] un système adjuvant améliorant les performances des agents tensio-actifs (système "builder") à base d'au moins une zéolite hydratée (A) et de cogranulés (B) comprenant un carbonate de métal alcalin et un silicate de métal alcalin avec un rapport pondéral eau restant associée au silicate/silicate exprimé en sec étant d'au moins 33/100
- [SAI] un système anti-incrustation à base d'un sel hydrosoluble (C) de copolymères acide ou anhydri-

de maléique/acide (meth)acrylique et d'au moins un inhibiteur de croissance cristalline (D) choisi parmi les phosphonates organiques et les aminopolyalkylène phosphonates

- [AS] et éventuellement au moins un agent séquestrant
l'ensemble des systèmes [SB] et [SAI] représentant de 30 à 70% du poids de la formulation détergente, les proportions respectives des constituants (A), (B), (C) et (D) dans ledit ensemble correspondant, pour 100 parties en poids de [SB] + [SAI], à 20 à 60 parties en poids de (A), 20 à 60 parties en poids de (B), 5 à 20 parties en poids de (C), 0,4 à 1,5 partie en poids de (D).

EP 0 735 132 A1

Description

La présente invention a pour objet une formulation détergente compacte en poudre pour lavage du linge.

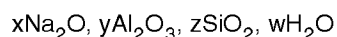
La demande de brevet WO 92/03525 propose une composition détergente en poudre contenant à côté des agents tensio-actifs, un système adjuvant améliorant les performances des agents tensio-actifs (système "builder") constitué d'un mélange d'une zéolite, d'un agent chélatant carboxylique hydrosoluble (acide citrique ...) et d'un silicate de sodium lamellaire cristallin. A ce système peuvent également être ajoutés des homo- ou co-polymères d'acides polycarboxyliques (polyacrylates ou copolymères avec l'anhydride maléique), des phosphonates organiques ...

La demanderesse a trouvé une formulation détergente compacte en poudre pour lavage linge présentant un niveau de performance de détergence primaire particulièrement élevé et ce avec un taux d'incrustation faible.

La formulation détergente compacte en poudre pour le lavage du linge, faisant l'objet de l'invention, est caractérisée en ce qu'à côté des agents tensio-actifs, elle comprend

- [SB] un système adjuvant améliorant les performances des agents tensio-actifs (système "builder") à base

. (A) d'au moins une zéolite hydratée de formule



dans laquelle si $y = 1$, x est de l'ordre de 0,7 à 1,1, z de l'ordre de 1,3 à 3,3 et w de l'ordre de 10 à 264

. (B) et de cogranulés comprenant un carbonate de métal alcalin et un silicate de métal alcalin de formule $n\text{SiO}_2, \text{M}_2\text{O}$, formule dans laquelle M représente un métal alcalin et n est de l'ordre de 1,6 à 2,4, lesdits cogranulés présentant un rapport pondéral, exprimé en sec, silicate/carbonate de l'ordre de 5/95 à 45/55, de préférence de l'ordre de 15/85 à 35/65, le rapport pondéral eau restant associée au silicate/silicate exprimé en sec étant d'au moins 33/100 environ, de préférence de l'ordre de 40/100 à 120/100

- [SAI] un système anti-incrustation à base

. (C) d'au moins un agent anti-incrustation constitué par un sel hydrosoluble de copolymères acide ou anhydride maléique/acide (meth)acrylique contenant comme motifs monomères, par rapport au poids de copolymères, de l'ordre de 40 à 90% en poids d'acide (meth)acrylique et de l'ordre de 60 à 10% en poids d'acide ou anhydride maléique, copolymères de masse moléculaire de l'ordre de 20.000 à 70.000

. (D) et d'au moins un inhibiteur de croissance cristalline choisi parmi les phosphonates organiques et les aminopolyalkylène phosphonates

- [AS] et éventuellement au moins un agent séquestrant choisi parmi les polyacides carboxyliques aliphatiques ou aromatiques et leurs sels hydrosolubles, les sels hydrosolubles d'acides polyacétiques, l'acide N,N-dicarboxyméthyl-2-aminopentane-1,5-dioïque et ses sels hydrosolubles, l'acide N,N-dicarboxyméthyl-2-aminopentane-1,5-dioïque et ses sels hydrosolubles,

l'ensemble des systèmes [SB] et [SAI] représentant de l'ordre de 30 à 70% du poids de la formulation détergente, les proportions respectives des constituants (A), (B), (C) et (D) dans ledit ensemble correspondant à environ

- 20 à 60, de préférence 30 à 50 parties en poids de (A) pour 100 parties en poids de [SB] + [SAI]

- 20 à 60, de préférence 30 à 50 parties en poids de (B) pour 100 parties en poids de [SB] + [SAI]

- 5 à 20, de préférence 8 à 15 parties en poids de (C) pour 100 parties en poids de [SB] + [SAI]

- 0,4 à 1,5, de préférence 0,5 à 1 partie en poids de (D) pour 100 parties en poids de [SB] + [SAI].

Les zéolites hydratées pouvant être utilisées comme constituant (A) sont de préférence cristallines et contiennent de l'ordre de 8 à 28% en poids d'eau, de préférence de l'ordre de 1,8 à 22% en poids d'eau.

On peut choisir notamment les zéolites finement divisées présentant un diamètre moyen de particules primaires compris entre 0,1 et 10 μm et, avantageusement, entre 0,5 et 5 μm , ainsi qu'un pouvoir d'échange théorique de cations supérieur à 100 mg de CaCO_3/g de produit anhydre et de préférence supérieur à 200 mg.

On peut citer plus particulièrement les zéolites de type A, P, X ou Y et notamment 4A et 13X.

A titre d'exemple, on peut citer les zéolites faisant l'objet des demandes de brevets français n° 2 225 568, 2 269 575, 2 283 220, 2 376 074, 2 384 716, 2 392 932 et 2 528 722 dont l'enseignement est incorporé à la présente demande. La dernière référence citée fait notamment état de zéolites présentant une constante de vitesse, rapportée à la surface des zéolites par litre de solution supérieure à 0,15 $\text{s}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{m}^{-2}$, de préférence supérieure à 0,25 et avantageusement comprise entre 0,4 et 4 $\text{s}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{m}^{-2}$. Ces zéolites ont des qualités particulièrement intéressantes dans l'utilisation en

détergence.

Parmi les cogranulés (B) on peut citer notamment ceux faisant l'objet de la demande de brevet européen EP-A-0 488 868. Ils sont obtenus par adsorption et/ou absorption d'une solution aqueuse de silicate hydraté de métal alcalin, sur un support inorganique particulaire chimiquement inerte vis-à-vis du silicate, à savoir un carbonate de métal alcalin.

Ils sont caractérisés notamment par leur teneur en eau "associée" au silicate. Par cette expression, on entend l'eau restant associée au silicate après adsorption et/ou absorption, c'est-à-dire l'eau de la solution supportée qui n'est pas combinée au support minéral, notamment sous forme d'hydrate cristallisé.

La quantité de support minéral mise en contact avec la solution de silicate est ajustée de sorte que le rapport pondéral eau associée au silicate / silicate exprimé en sec soit d'au moins 33/100. La limite supérieure du rapport pondéral eau restant associée au silicate / silicate exprimé en sec correspond aux limites pour lesquelles on garde un silicate sous forme pulvérulente à écoulement fluide ("free flowing"), c'est-à-dire utilisable en détergence. Pour fixer les idées, le rapport pondéral eau restant associée au silicate / silicate exprimé en sec est avantageusement inférieur ou égal à environ 120/100.

La préparation des cogranulés peut se faire par tous les moyens disponibles de mise en contact de la solution de silicate et des particules de carbonate.

Un procédé de préparation consiste à

- (a) pulvériser une solution aqueuse à base de silicate de métal alcalin ou à base d'un mélange de silicate et de carbonate de métal alcalin sur un lit roulant de particules à base de carbonate de métal alcalin ou à base du mélange identique silicate-carbonate cité ci-dessus défilant dans un dispositif rotatif de granulation, la vitesse de défilement des particules, l'épaisseur du lit roulant et le débit de la solution pulvérisée étant tels que chaque particule se transforme en un cogranulé plastique en entrant en contact avec d'autres particules,
- (b) sécher, éventuellement, lesdits cogranulés obtenus en (a), ces étapes étant mises en oeuvre de telle sorte que le rapport pondéral eau associée au silicate / silicate exprimé en sec reste au moins égal à 33/100.

De préférence, entre les étapes (a) et (b), on soumet les cogranulés à une opération de densification.

Parmi les silicates et les carbonates de métaux alcalins, on peut citer notamment ceux de sodium et de potassium, et tout particulièrement ceux de sodium.

A titre d'exemple de cogranulés à base de silicate et de carbonate tels que décrits ci-dessus, on peut citer le Nabion® fabriqué et commercialisé par Rhône-Poulenc.

Parmi les constituants (C) on peut citer notamment ceux décrits dans le brevet européen EP-B-0 025 551. On peut mentionner tout particulièrement les sels de sodium ou d'ammonium des copolymères acide ou anhydride maléique / acide acrylique. Ces produits sont commercialisés notamment sous la marque SOKALAN CP5® par BASF.

Les phosphonates organiques ou aminopolyalkylbenzène phosphonates, constituants (D), peuvent être notamment choisis parmi l'acide amino-tris-méthylène phosphonique ou son sel pentasodique, l'acide 1-hydroxy-éthylène-1,1-diphosphonique ou son sel tétrasodique, l'acide éthylènediaminetétra(méthylphosphonique) ou son sel pentasodique, le sel hexapotassique de l'acide hexaméthylènediamine-tétra(méthylphosphonique) et l'acide diéthylènetriamine-penta(méthylphosphonique) ou son sel heptasodique. Ces produits sont notamment commercialisés par MON-SANTO sous la marque DEQUEST.

L'agent réquestrant [AS], lorsqu'il est présent dans la formulation, peut représenter jusqu'à 15%, de préférence de l'ordre de 5 à 15% du poids de ladite formulation détergente.

Lorsque celui-ci est constitué par un sel hydrosoluble, il s'agit généralement d'un sel de sodium.

Parmi les polyacides carboxyliques séquestrants, ou leurs sels hydrosolubles, on peut mentionner l'acide citrique, l'acide mellitique, l'acide succinique et leurs sels de sodium, les acides alkyl C₅-C₂₀ succiniques tels que 2-dodécénylsuccinique, lauryl succinique et leurs sels de sodium.

Parmi les sels d'acides polyacétiques, on peut citer notamment les éthylènediaminetétraacétate, nitrilotriacétate, N-(2 hydroxyéthyl)-nitrilodiacétate de sodium.

Au moins un agent tensio-actif est présent en tant que détergent, avantageusement en quantité de l'ordre de 2 à 40%, de préférence de l'ordre de 10 à 30% du poids de ladite formulation détergente.

Parmi ces agents tensio-actifs, on peut citer les

agents tensio-actifs anioniques

- les alkylesters sulfonates de formule R-CH(SO₃M)-COOR', où R représente un radical alkyle en C₈₋₂₀, de préférence en C₁₀-C₁₆, R' un radical alkyle en C₁-C₆, de préférence en C₁-C₃ et M un cation alcalin (sodium, potassium, lithium), ammonium substitué ou non substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-, tetraméthylammonium, diméthylpiperidinium...) ou dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine...). On peut citer tout particulièrement les méthyl ester sulfonates dont les radical R est en

C₁₄-C₁₆;

- . les alkylsulfates de formule ROSO₃M, où R représente un radical alkyle ou hydroxyalkyle en C₅-C₂₄, de préférence en C₁₀-C₁₈, M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que ci-dessus, ainsi que leurs dérivés éthoxylés (OE) et/ou propoxylés (OP), présentant en moyenne de 0,5 à 30 motifs, de préférence de 0,5 à 10 motifs OE et/ou OP ;
- . les alkylamides sulfates de formule RCONHR'OSO₃M où R représente un radical alkyle en C₂-C₂₂, de préférence en C₆-C₂₀, R' un radical alkyle en C₂-C₃, M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que ci-dessus, ainsi que leurs dérivés éthoxylés (OE) et/ou propoxylés (OP), présentant en moyenne de 0,5 à 60 motifs OE et/ou OP ;
- . les sels d'acides gras saturés ou insaturés en C₈-C₂₄, de préférence en C₁₄-C₂₀, les alkylbenzènesulfonates en C₉-C₂₀, les alkylsulfonates primaires ou secondaires en C₈-C₂₂, les alkylglycérol sulfonates, les acides polycarboxyliques sulfonés décrits dans GB-A-1 082 179, les sulfonates de paraffine, les N-acyl N-alkyltaurates, les alkylphosphates, les iséthionates, les alkylsuccinamates les alkylsulfosuccinates, les monoesters ou diesters de sulfosuccinates, les N-acyl sarcosinates, les sulfates d'alkylglycosides, les polyéthoxycarboxylates

le cation étant un métal alcalin (sodium, potassium, lithium), un reste ammonium substitué ou non substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-, tetraméthylammonium, diméthylpiperidinium ...) ou dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine ...)

agents tensio-actifs non-ioniques

- . les alkylphénols polyoxyalkylés (polyéthoxyéthylés, polyoxypropylés, polyoxybutylés) dont le substituant alkyle est en C₆-C₁₂ et contenant de 5 à 25 motifs oxyalkylés ; à titre d'exemple, on peut citer les TRITON X-45, X-114, X-100 ou X-102 commercialisés par Rohm & Haas Cy.;
- . les glucosamide, glucamide, glycérolamide ;
- . les alcools aliphatiques en C₈-C₂₂ polyoxyalkylés contenant de 1 à 25 motifs oxyalkylés (oxyéthylène, oxypropylène) ; à titre d'exemple, on peut citer les TERGITOL 15-S-9, TERGITOL 24-L-6 NMW commercialisés par Union Carbide Corp., NEODOL 45-9, NEODOL 23-65, NEODOL 45-7, NEODOL 45-4 commercialisés par Shell Chemical Cy, KYRO EOB commercialisé par The Procter & Gamble Cy, SYMPERONIC commercialisés par ICI.
- . les produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène le composé résultant de la condensation de l'oxyde de propylène avec le propylène glycol, tels les PLURONIC commercialisés par BASF ;
- . les produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène le composé résultant de la condensation de l'oxyde de propylène avec l'éthylènediamine, tels les TETRONIC commercialisés par BASF ;
- . les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl C₁₀-C₁₈ diméthylamines, les oxydes d'alkoxy C₈-C₂₂ éthyl dihydroxy éthylamines ;
- . les alkylpolyglycosides décrits dans US-A-4 565 647 ;
- . les amides d'acides gras en C₈-C₂₀
- . les acides gras éthoxylés
- . les amides gras éthoxylés
- . les amines éthoxylées

agents tensio-actifs cationiques

- . les halogénures d'alkyldiméthylammonium

agents tensio-actifs amphotères et zwitterioniques

- . les alkyldiméthylbétaines, les alkylamidopropylidiméthylbétaines, les alkyltriméthylsulfobétaines, les produits de condensation d'acides gras et d'hydrolysats de protéines
- . les alkylamphoacétates ou alkylamphodiacétates dont le groupe alkyle contient de 6 à 20 atomes de carbone.

A côté des principaux constituants mentionnés ci-dessus, la formulation faisant l'objet de l'invention peut contenir d'autres additifs tels que les produits suivants :

- . AUTRES ADJUVANTS AMELIORANT LES PROPRIETES DES TENSIO-ACTIFS ("builders"), en quantités pouvant aller jusqu'à 10% ou 15% du poids de ladite formulation détergente, adjuvants tels que

EP 0 735 132 A1

adjuvants ("builders") inorganiques

- 5 . les polyphosphates (tripolyphosphates, pyrophosphates, orthophosphates, hexamétaphosphates) de métaux alcalins, d'ammonium ou d'alcanolamines
- . les tetraborates ou les précurseurs de borates
- . les silicates, en particulier ceux présentant un rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de l'ordre de 1,6/1 à 3,2/1 et les silicates lamellaires décrits dans US-A-4 664 839 en quantité pouvant aller jusqu'à 15%
- 10 . les carbonates (bicarbonates, sesquicarbonates) alcalins ou alcalino-terreux en quantité pouvant aller jusqu'à 10%

adiuvants ("builders") organiques

- 15 . les sels hydrosolubles de polymères ou de copolymères carboxyliques ou leurs sels hydrosolubles tels que
 - . les éthers polycarboxylates (acide oxydisuccinique et ses sels, tartrate monosuccinic acide et ses sels, tartrate disuccinic acide et ses sels)
 - . les éthers hydroxypolycarboxylates
 - . les esters polyacétals carboxyliques
 - 20 . l'acide polyaspartique, l'acide polyglutamique et leurs sels
- . les polyimides dérivés de la polycondensation de l'acide aspartique et/ou de l'acide glutamique
- . les dérivés polycarboxyméthylés de l'acide glutamique ou d'autres acides aminés
- 25 . AGENTS DE BLANCHIMENT, en quantités d'environ 0,1-20%, de préférence environ 1-10% en poids, éventuellement associés à des ACTIVATEURS DE BLANCHIMENT, en quantités d'environ 0,1-60%, de préférence d'environ 0,5-40% en poids, agents et activateurs tels que

agents de blanchiment

- 30 . les perborates tels que le perborate de sodium monohydraté ou tetrahydraté
- . les composés peroxygénés tels que le carbonate de sodium peroxyhydraté, le pyrophosphate peroxyhydraté, l'urée peroxyhydratée, le peroxyde de sodium, le persulfate de sodium

de préférence associés à un activateur de blanchiment générant in situ dans le milieu lessiviel, un peroxyacide carboxylique ; parmi ces activateurs, on peut mentionner, la tetraacétyléthylène diamine, la tetraacétyl méthylène diamine, le tetraacétyl glycoluryl, le p-acétoxybenzène sulfonate de sodium, le pentaacétyl glucose, l'octaacétyl lactose ...

- 40 . les acides percarboxyliques et leurs sels (appelés "percarbonates") tels que le monoperoxyphthalate de magnésium hexahydraté, le métachloroperbenzoate de magnésium, l'acide 4-nonylamino-4-oxoperoxybutyrique, l'acide 6-nonylamino-6-oxoperoxyacproïque, l'acide diperoxydodécane dioïque, le nonylamide de l'acide peroxy succinique, l'acide décylidiperoxy succinique.

Ces agents peuvent être associés à au moins un des agents anti-salissures ou anti-redéposition mentionnés ci-après. Peuvent également être mentionnés des agents de blanchiment non oxygénés, agissant par photoactivation en présence d'oxygène, agents tels que les phthalocyanines d'aluminium et/ou de zinc sulfonées

- 45 - AGENTS ANTI-SALISSURES, en quantités d'environ 0,01-10%, de préférence environ 0,1-5%, et tout particulièrement de l'ordre de 0,2-3% en poids, agents tels que

- 50 . les dérivés cellulosiques tels que les hydroxyéthers de cellulose, la méthylcellulose, l'éthylcellulose, l'hydroxypropyl méthylcellulose, l'hydroxybutyl méthylcellulose
- . les polyvinylesters greffés sur des troncs polyalkylènes tels que les polyvinylacétates greffés sur des troncs polyoxyéthylènes (EP-A-219 048)
- . les alcools polyvinyliques
- 55 . les copolymères polyesters à base de motifs éthylène téréphtalate et/ou propylène téréphtalate et polyoxyéthylène téréphtalate, avec un rapport molaire (nombre de motifs) éthylène téréphtalate et/ou propylène téréphtalate / (nombre de motifs) polyoxyéthylène téréphtalate de l'ordre de 1/10 à 10/1, de préférence de l'ordre de 1/1 à 9/1, les polyoxyéthylène téréphtalates présentant des unités polyoxyéthylène ayant un poids molé-

EP 0 735 132 A1

- culaire de l'ordre de 300 à 5000, de préférence de l'ordre de 600 à 5000 (US-A-3 959 230, US-A-3 893 929, US-A-4 116 896, US-A-4 702 857, US-A-4 770 666) ;
- 5 . les oligomères polyesters sulfonés obtenus par sulfonation d'un oligomère dérivé de l'alcool allylique éthoxylé, du diméthyltéréphtalate et du 1,2 propylène diol, présentant de 1 à 4 groupes sulfonés (US-A-4 968 451)
 - 5 . les copolymères polyesters à base de motifs propylène téréphtalate et polyoxyéthylène téréphtalate et terminés par des motifs éthyles, méthyles (US-A-4 711 730) ou des oligomères polyesters terminés par des groupes alkylpolyéthoxy (US-A-4 702 857) ou des groupes anioniques sulfopolyéthoxy (US-A-4 721 580), sulfoaroyles (US-A-4 877 896)
- 10 - AGENTS ANTI-REDEPOSITION , en quantités d'environ 0,01-10% en poids, agents tels que
- 15 . les monoamines ou polyamines éthoxylées, les polymères d'amines éthoxylées (US-A-4 597 898, EP-A-11 984)
 - 15 . la carboxyméthylcellulose
 - 15 . les oligomères polyesters sulfonés obtenus par condensation de l'acide isophtalique, du sulfosuccinate de diméthyle et de diéthylène glycol (FR-A-2 236 926)
 - 15 . les polyvinylpyrrolidones
- 20 - AGENTS CHELATANTS des métaux lourds, en quantités de l'ordre de 0,1-10%, de préférence de l'ordre de 0,1-3% en poids, agents tels que
- 25 . les aminocarboxylates tels que les éthylènediaminetetraacétates, hydroxyéthyl éthylènediaminetriacétates, nitrilotriacétates
 - 25 . les aminophosphonates tels que les nitrilotris(méthylène phosphonates)
 - 25 . les composés aromatiques polyfonctionnels tels que les dihydroxydisulfobenzènes
- 30 - AGENTS DISPERSANTS POLYMERIQUES, en quantité de l'ordre de 0,1-7% en poids, pour contrôler la dureté en calcium et magnésium, agents tels que
- 30 . les sels hydrosolubles d'acides polycarboxyliques de masse moléculaire de l'ordre de 2000 à 100000, obtenus par polymérisation ou copolymérisation d'acides carboxyliques éthyléniquement insaturés tels que acide acrylique, acide ou anhydride maléique, acide fumarique, acide itaconique, acide aconitique, acide mesaconique, acide citraconique, acide méthylénemalonique, et tout particulièrement les polyacrylates de masse moléculaire de l'ordre de 2 000 à 10 000 (US-A-3 308 067)
 - 35 . les polyéthylèneglycols de masse moléculaire de l'ordre de 1 000 à 50 000
- 40 - AGENTS DE FLUORESCENCE (BRIGHTENERS), en quantité d'environ 0,05-1,2% en poids, agents tels que
- 40 . les dérivés de stilbène, pyrazoline, coumarine, acide fumarique, acide cinnamique, azoles, methinecyanines, thiophènes ... ("The production and application of fluorescent brightening agents" - M. Zahradnik, publié par John Wiley & Sons, New York-1982-)
- 45 - AGENTS SUPPRESSEURS DE MOUSSES, en quantités pouvant aller jusqu'à 5% en poids, agents tels que
- 45 . les acides gras monocarboxyliques en C₁₀-C₂₄ ou leurs sels alcalins, d'ammonium ou alcanolamines, les triglycérides d'acides gras
 - 45 . les hydrocarbures saturés ou insaturés aliphatiques, alicycliques, aromatiques ou hétérocycliques, tels que les paraffines, les cires
 - 50 . les N-alkylaminotdazines
 - 50 . les monostéarylphosphates, les monostéaryl alcool phosphates
 - 50 . les huiles ou résines polyorganosiloxanes éventuellement combinées avec des particules de silice
- 55 - AGENTS ADOUCISSANTS, en quantités d'environ 0,5-10% en poids, agents tels que les argiles
- 55 - ENZYMES en quantité pouvant aller jusqu'à 5 mg en poids, de préférence de l'ordre de 0,05-3 mg d'enzyme active /g de composition détergente, enzymes telles que
- 55 . les protéases, amylases, lipases, cellulases, peroxydases (US-A-3 553 139, US-A-4 101 457, US-A-4 507 219, US-A-4 261 868)

EP 0 735 132 A1

- AUTRES ADDITIFS tels que

- . des alcools (méthanol, éthanol, propanol, isopropanol, propanediol, éthylène glycol, glycérine)
- . des agents tampons
- . des parfums
- . des pigments

La formulation détergente faisant l'objet de l'invention peut être obtenue de façon connue en soi, en ayant soin de conserver dans le constituant (B) la quantité d'eau associée au silicate mentionnée ci-dessus (au moins 33/100) ; de ce fait des opérations du type atomisation sont à déconseiller.

Ladite formulation détergente peut être mise en oeuvre pour la préparation d'un milieu lessiviel pour le lavage du linge, à raison de 2 à 6 g, de préférence de 3 à 5 g de ladite formulation par litre dudit milieu.

Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif :

Exemple 1 et exemple 2 (comparatif)

On prépare deux formulations détergentes dont les compositions sont données au tableau 1, en mélangeant dans un bêcher toutes les matières premières se trouvant sous forme de poudres, puis en coulant sur le mélange obtenu les matières premières sous forme liquide.

Dans le tableau, les abréviations ont la signification suivante :

SDS	Dodecylsulfate de sodium
LES	Lauryléthersulfate de sodium contenant 2 motifs oxyéthylène
ALFOL	Alcool aliphatique en C ₁₂ -C ₁₄ contenant 6 motifs oxyéthylène
Savon	Sel de sodium d'acide gras en C ₈ -C ₂₄
Percarbonate	Percarbonate de sodium
TAED	Solution aqueuse contenant 92% en poids de tetraacéthylène diamine
Carbonate	Carbonate de sodium
SKS6®	Silicate lamellaire cristallisé commercialisé par Hoechst
Zéolite 4A	Zéolite 4A contenant 82,1% de matière active
Nabion 15®	Cogranulé silicate/carbonate 27/56 contenant 83% de matière active commercialisé par Rhône-Poulenc
Sulfate	Sulfate de sodium
SOKALAN CP5®	Copolymère acide acrylique/anhydride maléique de BASF
Citrate	Citrate de sodium dihydraté
DEQUEST 2066®	Sel heptasodique de l'acide diéthylène-triaminepenta-(méthylphosphonique) à 32% de matière active, commercialisé par Monsanto
Esperase	Protease de NOVO
Termamyl	Amylase de NOVO
Lipolase	Lipase de NOVO
Cellulyme	Cellulase de NOVO

Le pouvoir détergent et anti-incrustant des formulations est évalué comme suit :

POUVOIR DETERGENT

PRINCIPE

Le test simule un lavage en machine simplifié, à l'aide d'un tergotomètre. Il consiste à laver à 40°C des éprouvettes de tissus salis de façon standard et uniforme, avec seulement la formulation à tester à une concentration de 4 g/litre. Le lavage dure 20 minutes et la détergence est évaluée par mesure de la blancheur des pièces de tissu, avant et après lavage, à l'aide d'un colorimètre.

EP 0 735 132 A1

APPAREILLAGE ET MATERIEL

Matériel

- 5
- Tergotomètre : "U.S. TESTING CO. Inc" HOBOKEN N.J. Modèle 7243
 - Glaceuse pour repasser les échantillons de tissu après lavage
 - Appareil de mesure de couleurs "Dr Lange LUCI 100".

Tissus

10

Les tissus standards (échantillons) sont fabriqués par le CFT (Center For Test materials). Ils ont les caractéristiques suivantes :

- 15
- 2 échantillons salés thé sur coton (BC3) : 10 cm x 12 cm
 - 2 échantillons salés sang sur coton (CS1) : 10 cm x 12 cm
 - 2 échantillons salés cacao sur coton (CS2) : 10 cm x 12 cm
 - 2 échantillons salés huile-suie sur coton (AS2) : 10 cm x 12 cm
 - 2 échantillons salés encre-huile sur polyester/coton (EMPA 104) : 10 cm x 12 cm
 - 2 échantillons salés sébum sur coton (KREFELD 10D) : 10 cm x 12 cm

20

 - 2 échantillons salés sébum sur polyester (KREFELD 30D) : 10 cm x 12 cm
 - 2 échantillons salés suie sur polyester (TF DACRON) : 10 cm x 12 cm
 - 2 échantillons non salés sur coton (CN1) : 10 cm x 12 cm
 - 2 échantillons non salés sur polyester/coton (PCN1) : 10 cm x 12 cm

25 MODE OPERATOIRE

Test de détergence

30 Le tergotomètre est un appareil constitué de 4 pots de 2 litres en inox sur lesquels sont adaptés des agitateurs que l'on règle à 100 cycles par minute (100 aller-retours). Les pots sont placés dans une cuve d'eau régulée à 40°C. Dans chaque pot on met 1 litre d'eau dure 30°TH (eau de source de Contrexéville diluée).

Les 16 échantillons salés et les 4 échantillons non salés sont introduites une à une dans le pot du tergotomètre. La lessive est déposée sur les échantillons puis de l'eau froide est introduite. Le fait d'utiliser de l'eau froide se caractérise par une diminution de la température du bain thermostaté. Cependant la température atteint 40°C dans un temps inférieur à 2 minutes. L'agitation est déclenchée juste après l'introduction de l'eau. Après 20 minutes de lavage, l'eau est jetée.

Les tissus sont rincés trois fois à l'eau de ville, puis essorés à la main et séchés à plat individuellement entre deux feuilles de papier blanc absorbant.

40 Les tissus sont à nouveau mis entre deux feuilles de papier absorbant propres, et repassés dans la glaceuse à une température voisine de 110°C.

Mesure de couleurs

45 Les mesures sont effectuées avec le colorimètre "LUCI 100" avant et après lavage selon le système "L", "a", "b" (Echelle du noir au blanc, du vert au rouge et du bleu au jaune) pour mesurer le pouvoir détergent des formulations testées (augmentation de la blancheur des pièces de tissus salés).

Calcul de la détergence

50 La valeur "DE" (détergence) est calculée pour chaque type de tissu en faisant la somme géométrique des écarts de couleurs DL, Da et Db avant et après lavage sur les tissus salés, soit $DE = (DL^2 + Da^2 + Db^2)^{1/2}$.

POUVOIR ANTI-INCRUSTATION

55 Le lavage est également effectué en tergotomètre.

Le coton employé pour le test d'incrustation est un coton-polyamide (92% / 8%) connu sous le nom TERRY 12A (Testfabrics).

Les tissus sont désapprêtés puis introduits à raison de 2 x 5 échantillons de taille 10 cm x 12 cm dans le tergotomètre.

EP 0 735 132 A1

mètre. Le lavage est effectué dans les conditions suivantes :

- température de lavage : 60°C
- nombre de lavages : 6
- 5 - durée de chaque lavage : 20 minutes
- agitation : 100 cycles/minute
- concentration en lessive : 4 g/l
- dureté de l'eau : 39°TH (obtenue par dilution de l'eau minérale Contrexéville initialement à 156°TH).

10 Les taux d'incrustation sont ensuite déterminés après calcination des éprouvettes de coton à 950°C durant 3 heures.

Les résultats des tests de détergence primaire cumulée et d'anti-incrustation figurent au tableau 2.

On constate que la formulation de l'exemple 1 présente des performances de détergence primaire cumulée supérieures à celles de la formulation de l'exemple 2, et ce à taux d'incrustation égal ou inférieur.

15 Des résultats particulièrement performants peuvent être notés concernant les éprouvettes CS2, AS2 et EMPA 104.

TABLEAU 1

Composants de la formulation	Exemple 1 parties en poids	Exemple 2 comparatif parties en poids
20 SDS	10	10
LES	1	1
ALFOL	4,6	4,6
savon	1	1
percarbonate	21,4	21,4
25 TAED	5	5
carbonate	-	7,4
SKS6	-	10,3
zéolite 4A	20,95	20,95
30 Nabion 15®	19,1	-
sulfate	1,3	2,7
SOKALAN CP5®	6,6	6,6
citrate	5,1	5,1
NaCl	1,2	1,2
35 DEQUEST 2066®	1,25	1,25
esperase	0,375	0,375
termamyl	0,375	0,375
lipolase	0,375	0,375
40 cellulyme	0,375	0,375

TABLEAU 2

Performances	Exemple 1	Exemple 2 comparatif
45 Détergence		
CS2	18,91	16,13
CS1	22,64	21,07
BC3	3,9	3,94
50 K10D	18,51	18,6
AS2	19,58	18,74
EMPA 104	15,96	14,48
K30D	8,4	7,63
TF DACRON	22,78	22,59
55 Détergence cumulée	130,68	123,18
CN1	-4,41	-4,18
PCN1	-1,37	-1,80

EP 0 735 132 A1

TABLEAU 2 (suite)

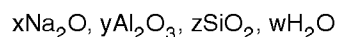
Performances	Exemple 1	Exemple 2 comparatif
Incrustation		
TERRY	0,6	0,6

Revendications

1. Formulation détergente compacte en poudre pour le lavage du linge caractérisée en ce qu'à côté d'agents tensio-actifs, elle comprend

- [SB] un système adjuvant améliorant les performances des agents tensio-actifs (système "builder") à base

. (A) d'au moins une zéolite hydratée de formule



dans laquelle si $y = 1$, x est de l'ordre de 0,7 à 1,1, z de l'ordre de 1,3 à 3,3 et w de l'ordre de 10 à 264

. (B) et de cogranulés comprenant un carbonate de métal alcalin et un silicate de métal alcalin de formule $n\text{SiO}_2, M_2\text{O}$, formule dans laquelle M représente un métal alcalin et n est de l'ordre de 1,6 à 2,4, lesdits cogranulés présentant un rapport pondéral, exprimé en sec, silicate/carbonate de l'ordre de 5/95 à 45/55, de préférence de l'ordre de 15/85 à 35/65, le rapport pondéral eau restant associée au silicate/silicate exprimé en sec étant d'au moins 33/100 environ, de préférence de l'ordre de 40/100 à 120/100

- [SAI] un système anti-incrustation à base

. (C) d'au moins un agent anti-incrustation constitué par un sel hydrosoluble de copolymères acide ou anhydride maléique/acide (meth)acrylique contenant comme motifs monomères, par rapport au poids de copolymères, de l'ordre de 40 à 90% en poids d'acide (meth)acrylique et de l'ordre de 60 à 10% en poids d'acide ou anhydride maléique, copolymères de masse moléculaire de l'ordre de 20.000 à 70.000

. (D) et d'au moins un inhibiteur de croissance cristalline choisi parmi les phosphonates organiques et les aminopolyalkylène phosphonates

- [AS] et éventuellement au moins un agent séquestrant choisi parmi les polyacides carboxyliques aliphatiques ou aromatiques et leurs sels hydrosolubles, les sels hydrosolubles d'acides polyacétiques, l'acide N,N-dicarboxyméthyl-2-aminopentane-1,5-dioïque et ses sels hydrosolubles, l'acide N,N-dicarboxyméthyl-2-aminopentane-1,5-dioïque et ses sels hydrosolubles,

l'ensemble des systèmes [SB] et [SAI] représentant de l'ordre de 30 à 70% du poids de la formulation détergente, les proportions respectives des constituants (A), (B), (C) et (D) dans ledit ensemble correspondant à environ

- 20 à 60, de préférence 30 à 50 parties en poids de (A) pour 100 parties en poids de [SB] + [SAI]

- 20 à 60, de préférence 30 à 50 parties en poids de (B) pour 100 parties en poids de [SB] + [SAI]

- 5 à 20, de préférence 8 à 15 parties en poids de (C) pour 100 parties en poids de [SB] + [SAI]

- 0,4 à 1,5, de préférence 0,5 à 1 partie en poids de (D) pour 100 parties en poids de [SB] + [SAI].

2. Formulation détergente selon la revendication 1), caractérisée en ce que la zéolite (A) présente un pouvoir d'échange théorique de cations supérieur à 100 mg de CaCO_3/g de produit anhydre et de préférence supérieur à 200 mg de CaCO_3/g de produit anhydre .

3. Formulation détergente selon la revendication 1) ou 2), caractérisée en ce que les carbonates et silicates de métaux alcalins constituant les cogranulés (B) sont des carbonates et silicates de sodium.

4. Formulation détergente selon l'une quelconque des revendications 1) à 3), caractérisée en ce que l'agent anti-incrustation (C) est constitué par un sel de sodium ou d'ammonium d'un copolymère acide ou anhydride maléique / acide acrylique.

EP 0 735 132 A1

- 5
- 6
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55
5. Formulation détergente selon l'une quelconque des revendications 1) à 4), caractérisée en ce que l'inhibiteur de croissance cristalline (D) est choisi parmi l'acide amino-tris-méthylène phosphonique ou son sel pentasodique, l'acide 1-hydroxyéthylène-1,1-diphosphonique ou son sel tétrasodique, l'acide éthylènediaminetétra(méthylphosphonique) ou son sel pentasodique, le sel hexapotassique de l'acide hexaméthylènediamine-tétra(méthylphosphonique) et l'acide diéthylènetriamine-penta(méthylphosphonique) ou son sel heptasodique.
 6. Formulation détergente selon l'une quelconque des revendications 1) à 5), caractérisée en ce que l'agent réquestant [AS], représente jusqu'à 15%, de préférence de l'ordre de 5 à 15% du poids de ladite formulation détergente.
 7. Formulation détergente selon la revendications 6), caractérisée en ce que les polyacides carboxyliques séquestants et leurs sels hydrosolubles [AS] sont choisis parmi l'acide citrique, l'acide mellitique, l'acide succinique, les acides alkyl C₅-C₂₀ succiniques et leurs sels hydrosolubles.
 8. Formulation détergente selon la revendications 6), caractérisée en ce que les sels d'acides polyacétiques séquestants [AS] sont choisis parmi les éthylènediaminetétraacétates, les nitrilotriacétates, les N-(2 hydroxyéthyl)-nitrilotriacétates.
 9. Formulation détergente selon l'une quelconque des revendications 6) à 8), caractérisée en ce que les sels réquestant [AS] sont des sels de sodium.
 10. Formulation détergente selon l'une quelconque des revendications 1) à 9), caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un agent tensio-actif en quantité de l'ordre de 2 à 40%, de préférence de l'ordre de 10 à 30% du poids de ladite formulation détergente.
 11. Formulation détergente selon l'une quelconque des revendications 1) à 10), caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un additif choisi parmi les adjuvants améliorant les propriétés des agents tensio-actifs, les agents de blanchiment, les agents anti-salissures, les agents anti-redéposition, les agents chélatants des métaux lourds, les agents dispersants, les agents de fluorescence, les agents supprimeurs de mousses, les agents adoucissants, les enzymes.
 12. Utilisation de la formulation détergente compacte en poudre, faisant l'objet de l'une quelconque des revendications précédentes, pour la préparation d'un milieu lessiviel pour le lavage du linge, comprenant de l'ordre de 2 à 6g, de préférence de l'ordre de 3 à 5 g de ladite formulation par litre dudit milieu.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 96 40 0604

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
Y	EP-A-0 291 869 (HENKEL KGAA) * page 4, ligne 15 - ligne 24 * * page 2, ligne 20 - ligne 55 * * page 3, ligne 1 - ligne 23 * * revendications * ---	1-12	C11D3/12 C11D3/36 C11D3/37 C11D3/08
Y,D	EP-A-0 488 868 (RHONE POULENC CHIMIE) * page 3, ligne 2 - ligne 58 * * page 4 * * page 6, ligne 26 - ligne 58 * * revendications * ---	1-12	
A	DE-A-42 13 036 (HENKEL KGAA) * le document en entier * ---	1-12	
A	EP-A-0 184 794 (HENKEL KGAA) * abrégé; revendications * ---	1-12	
A,D	FR-A-2 269 575 (HENKEL & CIE GMBH) * revendications * ---	1,2	
A	EP-A-0 608 642 (RHONE POULENC CHEMICALS) * le document en entier * -----	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6) C11D
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche BERLIN		Date d'achèvement de la recherche 28 Juin 1996	Examineur Pelli Wablat, B
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 1503 03/82 (IP/C02)