

ROYAUME DE BELGIQUE

BREVET D'INVENTION



NUMERO DE PUBLICATION : 1001724A4

NUMERO DE DEPOT : 8700978

Classif. Internat.: C11D

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

Date de délivrance : 20 Février 1990

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d' invention, notamment l' article 22;

Vu l' arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d' invention, notamment l' article 28;

Vu le procès verbal dressé le 02 Septembre 1987 à 14h05 à l' Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : COLGATE-PALMOLIVE COMPANY
Park Avenue 300, NEW YORK N.Y.(ETATS-UNIS D'AMERIQUE)

représenté(e)(s) par : DELLERE Robert, BUREAU VANDER HAEGHEN, Avenue de la
Toison d'Or, 63 - 1060 BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes
annuelles, pour : COMPOSITION DE PRE-DETACHAGE ET SON PROCEDE D'UTILISATION POUR LE
DETACHAGE ET LE LAVAGE DE TISSUS.

INVENTEUR(S) : Clark David Dean, Birchview Drive 126, Piscataway N.J. (US)

Priorité(s) 02.09.86 US USA 902716

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité
de l' invention, sans garantie du mérite de l' invention ou de l' exactitude de
la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeur(s).

Bruxelles, le 20 Février 1990
PAR DELEGATION SPECIALE :

WUYTS L.
Directeur

Composition de pré-détachage et son procédé
d'utilisation pour le détachage et le lavage de
tissus

5

10

La présente invention concerne des compositions
de pré-détachage pour le linge à laver, qui sont sous
la forme de micro-émulsions, de solutions ou de gels,
15 stables et limpides, et qui conviennent pour traiter
des zones de tissus très fortement salies. Plus
particulièrement, l'invention concerne des
compositions de pré-détachage en une seule phase qui
sont particulièrement efficaces pour éliminer les
20 tâches et les salissures huileuses de tissus et qui
sont caractérisées comme étant "diluables à l'infini"
avec de l'eau, comme défini ici, sans séparation
concomitante de phases. Ainsi, l'élimination des
tâches et salissures huileuses s'effectue en
25 appliquant la composition de pré-détachage aux zones
de tissus qui sont généralement salies, ce qui
solubilise la salissure huileuse, puis en rinçant à
l'eau dans un bain de lavage ou de rinçage dans
lequel les compositions de pré-détachage diluées
30 restent en une unique phase limpide, ce qui évite le
problème associé d'une redéposition de la saleté
huileuse sur le tissu préalablement nettoyé.

L'élimination des salissures et tâches huileuses
des tissus a focalisé beaucoup d'attention dans l'art

du blanchissage. En particulier, on s'est concentré sur le pré-traitement ou le pré-détachage de linge qui n'est pas uniformément sali, comme par exemple des cols et manchettes de chemises, à titre de traitement préliminaire d'élimination des tâches avant le lavage normal. Les compositions détergentes qui ont été utilisées et décrites pour le pré-détachage se sont considérablement diversifiées en englobant, par exemple, des compositions détergentes liquides du commerce pour le lavage du linge qui sont appliquées au tissu comme un produit de pré-détachage avant d'être ajoutées au bain de lavage, ainsi que des compositions spécifiquement destinées à l'élimination des salissures huileuses qui contiennent un ou plusieurs solvants organiques. Bien que l'utilisation de détergents liquides aqueux pour le lavage du linge se soit montrée satisfaisante pour le nettoyage d'une grande diversité de salissures, l'élimination des salissures huileuses en particulier, est souvent difficile, dans la mesure où de telles compositions liquides ne contiennent généralement pas de solvant spécialement adapté à la solubilisation des huiles, par exemple un solvant organique. Par ailleurs, les compositions connues, qui sont formulées en particulier pour l'élimination des salissures huileuses ont comme inconvénient soit d'être peu pratiques à utiliser ou de ne pas éviter le problème de la redéposition des salissures huileuses sur le tissu dans le bain de lavage ou de rinçage.

La redéposition des salissures huileuses est un problème imputable en partie à une séparation de phases de la composition de pré-détachage contenant un solvant organique lorsqu'une telle composition vient à être diluée extrêmement ou "à l'infini" dans

l'eau du bain de lavage. En effet, les salissures
huileuses solubilisées ainsi que le solvant organique
lui-même deviennent des salissures qui doivent être
éliminées du tissu lorsqu'il apparaît une séparation
5 de phases de la composition de pré-détachage au
moment de la dilution. A cet égard, l'expression
"aptitude à une dilution infinie" employée ici pour
caractériser les compositions de pré-détachage de la
présente invention se réfère au fait que les
10 compositions de pré-détachage sont formulées de telle
manière que lorsqu'elles sont diluées à l'eau en un
rapport d'au moins 100 parties d'eau pour 1 partie de
composition, elles se trouvent totalement en une
phase unique sans séparation de phases. Ce degré
15 d'aptitude à la dilution est important car il
correspond approximativement à la dilution rencontrée
par une composition de pré-détachage lorsqu'elle est
appliquée à un tissu qui est ensuite rincé à l'eau,
un telle dilution étant d'environ de 100 à 1000 fois.

20 Le brevet des E.U.A. n° 4.180.472 est
représentatif d'une composition de pré-traitement
d'élimination des tâches huileuses qui nécessite une
opération à plusieurs étapes. Ce brevet décrit une
composition comprenant un solvant tel qu'un alcane en
25 association avec un surfactif spécifié à titre
d'agent émulsionnant. La composition décrite ne peut
être appliquée directement sur les tissus salis, mais
elle est au contraire ajoutée au bain de lavage
contenant les articles à laver. Après la
30 solubilisation des huiles à partir des tissus salis,
l'élimination du solvant doit être effectué dans une
seconde étape en utilisant un surfactif spécifié
comme agent d'élimination du solvant. Aucune
composition en une seule phase n'est envisagée ou
35 décrite.

Les brevets des E.U.A. n° 4 093 418 et 4 178 262 décrivent des compositions d'agents détachants pour linge à laver, contenant une solution d'un surfactif non ionique et d'un solvant isoparaffinique. La composition ne contient pas d'eau et il n'est aucunement mentionné que de telles compositions puissent facilement être éliminées des tissus par immersion dans un bain de lavage ou de rinçage sans qu'il se produise une séparation de phases.

Le brevet britannique n° 1 518 786 décrit une composition détergente comprenant un détergent non ionique, un solvant organique, tel que le laurate de méthyle, et de l'eau. Le pourcentage de solvant organique dans une telle composition est toutefois rigoureusement limité, car selon ce brevet, le solvant "a tendance à agir comme une charge sur l'action générale de nettoyage de la composition". Ceci montre que le solvant ne reste pas en solution dans le bain de lavage, mais, au contraire, se sépare et joue le rôle de salissure. Dans l'exemple 2 de ce brevet, la quantité de solvant organique dans la composition décrite est de 3,4%. De plus, les compositions décrites, qui apparaissent comme étant sous forme granulaire, sont ajoutées directement au bain de lavage, selon les exemples, au lieu d'être commodément appliquées aux tissus salis comme une composition de pré-détachage.

Par conséquent, il subsiste dans l'art un besoin de disposer d'une composition améliorée pour l'élimination des salissures huileuses, qui puisse être appliquée directement sur les tissus salis à titre de produit pré-détachant et qui puisse être facilement éliminée de ces tissus par rinçage à l'eau.

La présente invention fournit une composition de pré-détachage du linge, qui est sous forme de micro-émulsion liquide, de solution ou de gel, limpide à une seule phase, qui comprend, en poids:

5 (a) environ 10 à 70% d'un solvant organique consistant en un ou plusieurs alcanes ayant 10 à 18 atomes de carbone;

10 (b) environ 4 à 60% d'un ou plusieurs surfactifs non-ioniques, dont chacun consiste en un produit de condensation d'un alcool aliphatique primaire ou secondaire ayant 9 à 16 atomes de carbone avec 1 à 7 moles d'oxyde d'éthylène par mole dudit alcool;

15 (c) environ 0 à 50% d'un autre surfactif non-ionique consistant en un oxyde d'amine ou un éthoxylat d'alkylphénol, la proportion totale des surfactifs non-ioniques dans la composition de pré-détachage n'étant pas supérieure à environ 60% en poids;

20 (d) environ 0 à 20% d'un co-surfactif consistant en un alcool aliphatique primaire ou secondaire ayant 10 à 18 atomes de carbone;

(e) environ 0 à 10% d'un co-solvant organique polaire;

25 (f) environ 1 à 80% d'eau, les pourcentages respectifs de chaque composant de la composition étant tels qu'ils permettent de former une composition de pré-détachage limpide à une seule phase caractérisée de plus par le fait qu'elle est apte à une dilution infinie à l'eau sans séparation concomitante de phases de sorte que l'addition d'eau
30 à ladite composition de pré-détachage en une proportion de 100 parties d'eau pour une partie de ladite composition donne une composition diluée qui est entièrement en une seule phase limpide;

(g) le reste consistant éventuellement en une quantité mineure d'additifs.

Selon le procédé de l'invention, l'élimination des salissures et/ou des tâches huileuses des tissus avec une composition de pré-détachage s'effectue par la mise en contact de ces tissus tâchés, généralement directement sur la salissure, avec une quantité efficace de la composition de pré-détachage liquide ou en gel identifiée ci-dessus. Ce traitement peut alors être suivi d'un lavage normal si on le désire ou bien les tissus traités peuvent alors être simplement rincés avec un liquide aqueux, de préférence de l'eau, afin d'éliminer la composition de pré-détachage contenant l'huile solubilisée.

Outre leur utilité comme compositions de pré-détachage du linge, les compositions de l'invention sont aussi particulièrement utiles pour éliminer les salissures huileuses ou grasses de surfaces dures comme des surfaces en matière plastique, vitreuses et métalliques présentant un fini brillant. Les salissures huileuses et grasses présentes sur de telles surfaces dures sont facilement solubilisées dans les micro-émulsions, solutions ou gels selon l'invention, et, par suite de telles compositions peuvent être utilisées efficacement comme compositions de nettoyage limpides à une seule phase pour tous usages.

La composition de pré-détachage décrite peut être formulée comme décrit ici de manière à se présenter sous la forme d'une solution liquide, d'une micro-émulsion liquide (soit du type eau-dans-huile, soit du type huile-dans-eau) ou d'un gel, selon les proportions relatives des trois principaux constituants de la composition, à savoir le solvant organique, le surfactif et l'eau. Pour

chacune de ces formes particulières, les compositions de l'invention sont limpides à la température ambiante, elles sont thermodynamiquement stables et sont en une seule phase. Ainsi, les compositions qui sont sous la forme d'émulsions ou de mélanges qui ne sont pas par ailleurs limpides et à phase unique dans les conditions ambiantes et thermodynamiquement stables, ne sont pas conformes à l'invention.

Le terme "micro-émulsion" tel qu'il est employé ici se réfère à des compositions contenant deux phases liquides non miscibles: une phase dispersée (c'est-à-dire des micelles) et une phase continue. Les gouttelettes individuelles de la phase dispersée de la micro-émulsion présentent généralement un rayon moyen inférieur à environ 100 nm, généralement compris entre environ 5 et environ 100 nm. Sous forme de solution, la phase dispersée ou non continue a généralement un rayon moyen inférieur à 4,0 nm. Lorsque la phase dispersée présente un rayon moyen supérieur à environ 100 nm, il ne s'agit plus d'une micro-émulsion, mais d'une émulsion qui est généralement trouble et thermodynamiquement instable. On peut mesurer le rayon moyen de la phase dispersée à l'aide de techniques classiques de diffusion de lumière.

La présente invention est basée sur la découverte selon laquelle des compositions de pré-détachage contenant un ou plusieurs solvants organiques pour éliminer les salissures huileuses peuvent être formulées de façon à répondre à deux critères importants pour l'application efficace d'une composition de pré-détachage à un tissu sali et son élimination efficace du tissu tout en évitant le problème de la redéposition de l'huile; (1) que la

composition de pré-détachage soit sous la forme d'une composition limpide à une seule phase afin de permettre aux salissures huileuses se trouvant sur le tissu d'être rapidement solubilisées par la composition de pré-détachage; et (2) que la composition de pré-détachage soit facile à éliminer du tissu nettoyé par rinçage à l'eau sans séparation de phases de la composition de pré-détachage diluée. Cette dernière caractéristique de la composition se réfère à une aptitude à une dilution infinie à l'eau. Plus précisément, une composition est considérée comme ayant une aptitude à la dilution infinie si elle peut être diluée au moins cent fois, par rapport à son poids, avec de l'eau pour former une composition diluée qui est entièrement en une seule phase limpide. Par conséquent, une caractéristique essentielle des compositions de pré-détachage de l'invention réside dans le fait que ces compositions, qu'elles soient sous la forme de solution, de micro-émulsion ou de gel, de même que les compositions ayant subi une dilution infinie en provenant, sont entièrement en une seule phase limpide.

Bien que la Demanderesse ne souhaite pas être liée par une théorie particulière quelconque, elle pense qu'à un état de dilution infinie, les compositions de pré-détachage diluées de l'invention sont sous la forme d'une micro-émulsion huile-dans-eau. Dans une telle micro-émulsion, l'huile (par exemple le solvant organique) constitue la phase dispersée et est en suspension dans l'eau qui constitue la phase continue et met ainsi le solvant organique et l'huile solubilisée hors d'un contact avec le tissu sali. Ceci permet aux compositions de pré-détachage d'être facilement éliminées du tissu traité par rinçage à l'eau sans qu'apparaisse le

problème associé de séparation de phases et de redéposition des salissures huileuses sur le tissu. La formation d'une micro-émulsion huile-dans-eau à dilution infinie est ainsi une caractéristique des compositions de pré-détachage de l'invention.

5 On peut facilement déterminer, aux fins de l'invention, si une composition de pré-détachage particulière est apte à une dilution infinie selon l'essai suivant: on ajoute à 1 partie de la composition de pré-détachage 100 parties ou plus
10 d'eau tout en agitant, l'eau et la formulation se trouvant à la température ambiante. On laisse alors le mélange dilué résulter reposer pendant au moins une heure, puis on cherche à déceler une séparation
15 de phases. S'il n'apparaît pas de séparation de phases soit sous forme d'une limite entre phases limpides ou par l'apparition d'une turbidité ou opacité, la composition est considérée comme apte à une dilution infinie.

20 Les compositions de pré-détachage de l'invention sont essentiellement constituées de trois composants: solvant organique, surfactif non-ionique et eau. En plus de ces composants, elles peuvent contenir également si on le désire, un co-solvant, un co-sur-
25 factif surfactif non ionique supplémentaire tel que défini ci-après et des additifs. Les composants particuliers utilisés et leurs proportions dans la composition de pré-détachage sont déterminés sur la base du fait que ces compositions sont en une seule phase
30 limpide et forment soit une micro-émulsion (huile-dans-eau ou eau-dans-huile) soit une solution (du type eau-dans-huile c'est-à-dire que l'huile est la phase continue), soit un gel, et qu'elles présentent la caractéristique supplémentaire d'être aptes à une
35 dilution infinie avec l'eau. Le fait qu'une

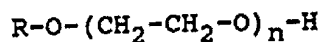
composition est apte à une dilution infinie avec l'eau est facilement déterminé selon l'essai défini ci-dessus et, par conséquent, la formulation de compositions possédant cette caractéristique est facilement déterminée par une simple technique d'approximations successives.

La proportion de solvant organique dans la composition peut varier entre 10 et 70%, de préférence entre environ 60 et 80%, et mieux encore entre environ 45 et 50% du poids de la composition de pré-détachage totale. Le solvant organique peut être constitué d'un ou plusieurs alcanes, à chaîne droite ou ramifiés, ayant de 10 à 18 atomes de carbone. Le dodécane normal est le solvant préféré pour la composition de pré-détachage de l'invention, le n-décane, le n-tridécane et le n-hexadécane étant également particulièrement utiles.

Si on le désire, on peut ajouter un co-solvant organique polaire à la composition en une proportion pouvant atteindre environ 10% en poids. Parmi les co-solvants polaires utiles, on peut citer les suivants: alcools de bas poids moléculaire tels que isopropanol et hexanol; alcool benzylique, esters d'oxoalcools tels que les Exxate[®] (vendus par Exxon); Butyl Carbitol (vendu par Union Carbide Corporation); cétones telles que benzophénone; diglyme; phtalates de diéthyle tels que phtalate de dibutyle, esters d'alcools monohydroxyliques et d'acides gras; esters de glycols et d'acides gras; ester de glycérol et d'acides gras; et esters de polyglycols et d'acides gras.

Le surfactif non-ionique est constitué de préférence d'un éthoxylat d'alcool primaire ou d'un éthoxylat d'alcool secondaire, ou d'un mélange de

tels éthoxylats. Les éthoxylats d'alcools primaires sont représentés par la formule générale:



5

dans laquelle R est un radical alkyle ayant de 9 à 16 atomes de carbone et le nombre n de groupes éthoxy est de 1 à 7. Des surfactifs non-ioniques du commerce de ce type sont vendus par Shell Chemical Company sous la marque commerciale Neodol et par Union Carbide Corporation sous la marque commerciale Tergitol.

10

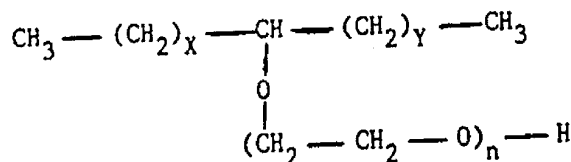
Ceux que l'on préfère utiliser ici sont les suivants:

15

Tergitol 24-L-5, Neodol 91-6, Neodol 45-2.25 et Neodol 45-1, ce dernier, par exemple, étant un alcool en C₁₄-C₁₅ condensé avec 1 mole d'oxyde d'éthylène par mole d'alcool.

20

Les éthoxylats d'alcools secondaires sont représentés par la formule générale:



25

30

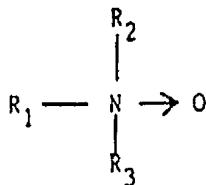
dans laquelle la somme X+Y va de 6 à 13 et le nombre n de groupes éthoxy va de 1 à 7. Des surfactifs du commerce de ce type sont vendus par Union Carbide Corporation sous la marque commerciale de surfactifs de la série Tergitol S.

Les surfactifs non-ioniques ou les mélanges de surfactifs qui sont utiles pour les compositions de l'invention ont un RHL (rapport hydrophile-lipophile) d'environ 9 à 13, de préférence d'environ 9 à 11, et
5 mieux encore d'environ 9,5 à 10,5. En général, si le surfactif ou le mélange de surfactifs de la composition présente un RHL supérieur à environ 12, la composition doit contenir un co-surfactif du type alcool gras oléosoluble (par exemple un alcool en
10 C₁₄-C₁₅) ou un co-solvant organique polaire miscible à l'eau et à l'huile, par exemple l'isopropanol, l'hexanol, ou le Butyl-Carbitol.

Dans certaines conditions appropriées, d'autres surfactifs non-ioniques peuvent être présents en
15 remplacement partiel ou en supplément aux surfactifs définis ci-dessus du type alcool éthoxylé. Ces surfactifs supplémentaires sont principalement constitués de deux types de surfactifs non-ioniques: oxydes d'amine et éthoxylats d'alkyl-phénols.

20 Les oxydes d'amines utiles sont représentés par la formule générale

25



30

dans laquelle R₁ est un radical alkyle ayant 12 à 18 atomes de carbone et R₂ et R₃ sont des radicaux méthyle, éthyle ou hydroxyéthyle. Des surfactifs du
35 commerce de ce type sont vendus par Armak sous la

marque commerciale Aromox surfactif, par exemple Aromox DMMC-W qui est la marque commerciale d'un oxyde de diméthyl-coprah-amine.

5 Les éthoxylats d'alkyl-phénols qui peuvent être utilisés dans les compositions de l'invention comprennent les produits de condensation avec l'oxyde d'éthylène, d'alkylphénols comportant un groupe alkyle comptant environ 8 à 10 atomes de carbone en configuration de chaîne droite ou de chaîne ramifiée, 10 l'oxyde d'éthylène étant présent en une quantité de 4 à 15 moles par mole d'alkylphénol. Des surfactifs non-ioniques du commerce de ce type comprennent le surfactif Tergitol NP vendu par Union Carbide Corporation et les surfactifs Igepal vendus par GAF 15 Corporation. Igepal CO-630, qui est constitué d'un éthoxylat d'alkylphénol en C₉ avec 9 moles d'oxyde d'éthylène par mole de phénol, est particulièrement utile.

20 En général, on peut avantageusement utiliser un surfactif non-ionique supplémentaire selon des critères de prix de revient du produit, la disponibilité des surfactifs ou pour ajuster le RHL du mélange de surfactifs non-ioniques à une valeur souhaitée.

25 La proportion totale de surfactif non-ionique que contient la composition est d'environ 8 à 60%, de préférence d'environ 15 à 50%, et mieux encore d'environ 30 à 50% du poids de la composition. Le pourcentage d'éthoxylat d'alcool primaire ou 30 secondaire peut varier d'environ 4 à 60% de la composition. Ainsi, si le taux des éthoxylats d'alcool définis est inférieur dans la composition, à environ 8% en poids, il faut généralement ajouter conjointement un surfactif non-ionique supplémentaire 35 tel que défini. Le surfactif non-ionique

supplémentaire peut être présent en un rapport pouvant atteindre 5:1 par rapport aux éthoxylats d'alcools, un rapport d'environ 0,5:1 à 3:1 étant préféré.

5 On peut utiliser facultativement un co-surfactif dans les compositions de pré-détachage, en une proportion ne dépassant pas environ 20% en poids, dans le but d'abaisser à la valeur souhaitée le RHL du surfactif non-ionique ou du mélange de surfactifs
10 non-ioniques. Le co-surfactif est de préférence constitué d'un alcool gras primaire ou secondaire comptant 10 à 18 atomes de carbone. Des alcools du commerce de ce type sont vendus sous la marque commerciale Neodol par Shell Chemical Company. Neodol
15 45, un alcool en C₁₄-C₁₅, est particulièrement utile comme co-surfactif dans les compositions de la présente invention.

La proportion d'eau que contiennent les compositions de prédétachage peut varier entre
20 environ 1 et 80% en poids, selon la forme désirée de la composition. Les micro-émulsions eau-dans-huile ou les solutions eau-dans-huile sont généralement favorisées lorsque l'eau est présente à des taux d'environ 1 à 15% de la composition. Il se forme
25 généralement des gels qui sont typiquement des gels liquides de micro-émulsion cristalline ou isotrope, lorsque la proportion d'eau est d'environ 25% à 50% en poids. Des micro-émulsions huile-dans-eau sont généralement favorisées lorsque l'eau est présente à
30 des taux d'environ 50% ou plus par rapport à la totalité de la composition. Lorsque la teneur en eau est comprise entre environ 15% et 25%, les compositions résultantes définissent généralement une gamme de mélanges eau-solvant-surfactif qui ne sont pas en une

seule phase et par suite sortent du cadre de la présente invention.

5 Les compositions de pré-détachage peuvent contenir divers additifs tels que des aviveurs fluorescents, des agents de blanchiment, des enzymes, des parfums et des colorants. Les parfums utilisés comprennent généralement des huiles essentielles, des esters, des aldéhydes et/ou des alcools, tous étant connus dans l'art de la parfumerie. Les colorants 10 peuvent comprendre des matières colorantes solubles et colloïdales et des pigments dispersibles dans l'eau de divers types. L'agent de blanchiment est de préférence le peroxyde d'hydrogène en proportion de 0 à 3% en poids. Les enzymes peuvent être des enzymes 15 du type protéase ou amylase ou des mélanges de telles enzymes. Les compositions peuvent également contenir des adjuvants de détergence tels que le sesquicarbonat de sodium; des agents antiredéposition tels que la carboxyméthylcellulose sodique; des dispersants tels que du polyacrylate de 20 sodium; des bactéricides; des fongicides; des agents antimousse tels que les silicones; des agents anti-salissures tels que des copolyesters; des conservateurs tels que la formaline; et des stabilisants de mousse. 25

La proportion individuelle des additifs susmentionnés est inférieure à 3% en poids, souvent à moins de 1%, excepté pour les adjuvants de détergence pour lesquels la proportion peut parfois être 30 d'environ 5% ou plus. Le pourcentage total d'additifs n'est normalement pas supérieur à 10% en poids de la composition de pré-détachage et avantageusement il est inférieur à 5% de cette composition. Il est naturellement évident que les additifs utilisés sont 35 choisis de manière à ne pas altérer les

caractéristiques physiques essentielles de la composition de pré-détachage non plus que l'élimination des salissures huileuses réalisée par cette composition de pré-détachage.

5 Les compositions de pré-détachage peuvent être préparées par simple mélange des composants, le degré d'agitation et l'ordre d'addition des composants n'étant pas des paramètres opératoires déterminants. Cependant, pour réduire le temps de mélange et
10 l'énergie demandée dans le processus de fabrication, on préfère les ordres d'addition suivants.

Pour former des solutions eau-dans-huile, des micro-émulsions eau-dans-huile ou des gels, on combine le solvant organique et le surfactif puis on
15 ajoute l'eau. Lorsqu'on utilise deux surfactifs ou plus, on combine le surfactif le plus oléosoluble (c'est-à-dire hydrophobe) avec le solvant avant l'addition du surfactif le plus hydrosoluble (c'est-à-dire hydrophile), l'eau étant ensuite ajoutée au
20 mélange résultant.

Pour former des micro-émulsions huile-dans-eau, l'ordre d'addition est inversé. Ainsi, le surfactif ou le mélange de surfactifs est ajouté en premier à l'eau, ce qui est suivi de l'addition du solvant
25 organique. Si l'on utilise un co-solvant organique polaire, celui-ci doit être combiné avec le solvant organique avant d'être ajouté au mélange eau-surfactif. Lorsqu'on doit utiliser deux surfactifs ou plus, le surfactif le plus hydrophile est tout
30 d'abord ajouté à l'eau, ce qui est suivi de l'addition du surfactif le plus hydrophobe. Si l'on doit utiliser des adjuvants hydrosolubles, ce sont les premiers composants à dissoudre dans l'eau avant l'addition des autres composants.

Exemple 1

On prépare selon le mode opératoire décrit ci-dessus les compositions 1 à 21 suivantes représentatives des compositions de prédétachage de l'invention. La forme particulière de la composition de pré-détachage est indiquée pour chaque composition décrite.

		% en poids
10	1 - n-dodécane	42,0
	Ethoxylat (6 OE) d'alcool (C ₉ -C ₁₁)	42,0 (Néodol 91-6)
	Ethoxylat (1 OE) d'alcool (C ₁₄ -C ₁₅)	11,2 (Néodol 45-1)
15	Eau	4,8

	Forme: solution eau-dans-huile	100,0

(a) Les noms entre parenthèses représentent les noms commerciaux des éthoxylats d'alcools commercialisés par Shell Chemical Company utilisés dans la composition. Neodol 91-6, par exemple, est un alcool éthoxylé ayant 9 à 11 atomes de carbone avec 6 moles d'oxyde d'éthylène (OE) par mole d'alcool.

		% en poids
25	2- n-Dodécane	30
	Ethoxylat (5 OE) d'alcool (C ₁₂ -C ₁₄)	30
30	Eau	40

	Forme: gel	100%

	3-	n-Hexadécane	15,4%
		Ethoxylat (6 OE) d'alcool (C ₉ -C ₁₁)	9,5
		Ethoxylat (1 OE) d'alcool (C ₁₄ -C ₁₅)	4,8
5		Eau	70,3

		Forme: micro-émulsion huile-dans-eau (h/e)	100,0
10			
	4-	n-Dodécane	35,3
		Ethoxylat (6 OE) d'alcool (C ₉ -C ₁₁)	37,9
		Ethoxylat (OE 2,25) d'alcool (C ₉ -C ₁₁)	4,3
15		Alcool benzylique	6,9
		Eau	15,6

		Forme: micro-émulsion eau- dans-huile (e/h)	100,0
20			
	5-	n-Dodécane	15,0
		Ethoxylat (7 OE) d'alcool secondaire (C ₁₅)	15,0 (Tergitol 15-S-7)
25		Ethoxylat (1 OE) d'alcool (C ₁₄ -C ₁₅)	2,0
		Alcool benzylique	3,0
		Eau	65,0

30		Forme: micro-émulsion h/e	100,0
	6-	n-Dodécane	10,0
		Ethoxylat (5 OE) d'alcool secondaire (C ₁₅)	10,0

	Ethoxylat (3 OE) d'alcool (C ₁₂ -C ₁₅)	2,0
	Alcool benzylique	2,0
	Eau	76,0
5		-----
	Forme: micro-émulsion h/e	100,0
7-	n-Dodécane	24,0
	Butyl Carbitol (marque commerciale de Union Carbide)	6,0
10	Ethoxylat (2,25 OE) d'alcool (C ₁₄ -C ₁₅)	8,0
	Oxyde de diméthyl-coprah-amine	10,0
	Eau	52,0
15		-----
	Forme: micro-émulsion h/e	100,0
8-	Distéarate de PEG 400	5,6
	n-Dodécane	22,2
20	Ethoxylat (2,25 OE) d'alcool (C ₁₄ -C ₁₅)	7,4
	Oxyde de diméthyl-coprah-amine	7,4
	Butyl carbitol	7,4
	Eau	50,0
25		-----
	Forme: micro-émulsion h/e	100,0
9-	n-Dodécane	48,0
30	Ethoxylat (9 OE) d'alkyl (C ₉) phénol	30,0 (Igepal CO-630)

	Ethoxylat (2,25 OE) d'alcool	21,0
	(C ₁₄ -C ₁₅)	
	Eau	1,0

5	Forme: solution e/h	100,0
10-	n-Dodécane	10,0
	Ethoxylat (9 OE) d'alkyl	5,0
	(C ₉) phénol	
10	Ethoxylat (2,25 OE) d'alcool	5,0
	(C ₁₄ -C ₁₅)	
	Butyl Carbitol	5,7
	Eau	74,3

15	Forme: micro-émulsion h/e	100,0
11-	n-Dodécane	54,0
	Ethoxylat (9 OE) d'alkyl	30,0
	(C ₉) phénol	
20	Ethoxylat (2,25 OE) d'alcool	14,0
	(C ₁₄ -C ₁₅)	
	Eau	2,0

25	Forme: micro-émulsion e/h	100,0
12-	n-Dodécane	17,0
	Ethoxylat (6 OE) d'alkyl	9,7
	(C ₉ -C ₁₁)	
30	Ethoxylat (1 OE) d'alcool	4,5
	(C ₁₄ -C ₁₅)	
	Eau	68,8

	Forme: micro-émulsion e/h	100,0

	13-	n-Tridécane	15,4
		Ethoxylat (6 OE) d'alcool (C ₉ -C ₁₁)	9,5
		Ethoxylat (1 OE) d'alcool (C ₁₄ -C ₁₅)	4,8
5		Eau	70,3

		Forme: micro-émulsion h/e	100,0
10	14-	n-Hexadécane	48,0
		Ethoxylat (6 OE) d'alcool (C ₉ -C ₁₁)	31,8
		Ethoxylat (1 OE) d'alcool (C ₁₄ -C ₁₅)	16,9
15		Eau	3,3

		Forme: solution e/h	100,0
20	15-	n-Dodécane	35,1
		Ethoxylat (6 OE) d'alcool (C ₉ -C ₁₁)	51,3
		Alcool (C ₁₄ -C ₁₅)	9,1
		Eau	4,5

25		Forme: solution e/h	100,0
30	16-	n-Dodécane	14,8
		Acétate d'oxohexyle	0,2
		Ethoxylat (6 OE) d'alcool (C ₉ -C ₁₁)	22,0

	Alcool (C ₁₄ -C ₁₅)	3,0
	Eau	60,0

	Forme: micro-émulsion h/e	100,0
5		
	17- n-Dodécane	30,0
	Ethoxylat (5 OE) d'alcool (C ₁₂ -C ₁₄)	20,0
10	Eau	50,0

	Forme: gel	100,0
	18- n-Dodécane	25,0
15	Ethoxylat (6 OE) d'alcool (C ₉ -C ₁₁)	37,3
	Alcool (C ₁₄ -C ₁₅)	5,1
		(Neodol 45)
	Acétate d'oxyhexyle	0,4
20	Eau	32,2

	Forme: gel	100,0
	19- n-Décane	40,9,
25	Ethoxylat (6 OE) d'alcool (C ₉ -C ₁₁)	23,6
	Ethoxylat (1 OE) d'alcool (C ₁₄ -C ₁₅)	11,0
	Eau	24,5
30		-----
	Forme:gel	100,0

	20-	n-Dodécane	10,0
		Ethoxylat (5 OE) d'alcool (C ₁₂ -C ₁₄)	10,0
		Eau	80,0
5			-----
		Forme: micro-émulsion huile-dans-eau	100,0
	21-	n-Dodécane	45,0
10		Ethoxylat (5 OE) d'alcool (C ₁₂ -C ₁₄)	45,0
		Eau	10,0

15		Forme: micro-émulsion eau-dans-huile	100,0

Exemple 2

Les compositions 22 à 24 décrites ci-dessous
représentent des formulations qui, bien que toutes
20 sous la forme de solutions limpides à une seule
phase, ne sont cependant pas aptes à une dilution
infinie comme défini ici, et par suite ne sont pas
conformes à l'invention.

25			% en poids
	22-	n-Dodécane	58,8
		Ethoxylat (5 OE) d'alcool (C ₁₂ -C ₁₄)	39,2
30		Eau	2,0

		Forme: solution e/h	100,0

24

23-	n-Tridécane (Norpar 13)	50,0
	Ethoxylat (6 OE) d'alcool (C ₉ -C ₁₁)	22,2
5	Ethoxylat (2,25 OE) d'alcool (C ₁₄ -C ₁₅)	17,8
	Eau	10,0

	Forme: solution e/h	100,0
10	24- n-Tridécane	40,0
	Ethoxylat (6 OE) d'alcool (C ₉ -C ₁₁)	27,8
	Ethoxylat (1 OE) d'alcool (C ₉ -C ₁₁)	22,2
15	Eau	10,0

	Forme: solution e/h	100,0

Exemple 3

20

On présente ci-dessous la composition 25, analogue aux compositions 23 et 24, mais qui en diffère notablement par le fait qu'elle est formulée de manière à être apte à une dilution infinie et est donc conforme à l'invention.

25

		% en poids
25-	n-tridécane	45,0
30	Ethoxylat (6 OE) d'alcool (C ₉ -C ₁₁)	25,0
	Ethoxylat (2,25 OE) d'alcool (C ₁₄ -C ₁₅)	20,0
	Eau	10,0
35	Forme: solution e/h	----- 100,0

Exemple 4

On suit le mode opératoire suivant pour évaluer l'efficacité des compositions de pré-détachage selon l'invention par rapport à des compositions liquides du commerce destinées à l'élimination des salissures huileuses.

Les pièces de tissu tâchées devant être nettoyées mesurent 7,5 x 10 cm et consistent en ce qui suit:

- 1 - huile de moteur sale sur tricot double de Dacron (HMS);
- 2 - sauce barbecue sur tricot double de Dacron (BBQ);
- 3 - noir de carbone dans l'huile d'olive sur percale de coton (EMPA) et
- 4- sébum artificiel/particules sur un mélange 65% Dacron/35% coton (SEBUM).

On note la valeur mesurée de réflectance initiale (Rd initiale) des pièces tâchées. On utilise dans l'essai un double de chaque pièce tâchée. On applique à chaque pièce 0,2 g du fluide de pré-détachage particulier que l'on laisse ensuite pénétrer pendant quatre minutes. On introduit ensuite les pièces traitées dans un récipient du type "Tergotomer" dont chaque compartiment contient les pièces tâchées à tester en double (un total de 8 pièces tâchées) pour une composition de pré-détachage particulière. Chaque compartiment du "Tergotomer" contient un litre d'eau dans laquelle est dissous 1,3 g d'une composition détergente en poudre du commerce pour le lavage du linge, la dureté de l'eau étant de 150 millionième de dureté artificielle sous forme de carbonate de calcium. Après avoir ajouté les pièces tâchées traitées à la liqueur de lavage, on lave les pièces pendant 12 minutes à 38°C sous agitation de

100 tr/mn. On jette ensuite la liqueur de lavage et la remplace par un litre d'eau à 38°C contenant 150 millionèmes de dureté artificielle.

5 On rince ensuite les pièces pendant 5 minutes à 100 tr/mn, les retire de l'eau de rinçage et les laisse sécher à l'air. On note ensuite la valeur mesurée de réflectance de chacune des pièces lavées (Rd finale).

10 Le pourcentage d'élimination des salissures (% ES) est calculé à l'aide de l'équation suivante:

$$\% \text{ ES} = \frac{\text{Rd finale} - \text{Rd initiale}}{92 - \text{Rd initiale}} \times 100$$

15 On prépare comme indiqué ci-dessous une micro-émulsion huile-dans-eau (composition A) et une solution eau-dans-huile (composition B), qui sont des compositions selon l'invention:

20	<u>Composition A</u>	<u>% en poids</u>
	n-dodécane	15
	Ethoxylat (6 OE) d'alcool (C ₉ -C ₁₁)	15
	Ethoxylat (1 OE) d'alcool (C ₁₄ -C ₁₅)	4
25	Eau	66

	Forme: micro-émulsion h/e	100

30	<u>Composition B</u>	<u>% en poids</u>
	n-dodécane	44,0
	Ethoxylat (6 OE) d'alcool (C ₉ -C ₁₁)	44,0

Ethoxylat (1 OE) d'alcool (C ₁₄ -C ₁₅)	11
Eau	1,0

Forme: solution h/e	100

5

On évalue les compositions A et B quant à leur aptitude à l'élimination des salissures selon le mode opératoire décrit ci-dessus ainsi que les quatre formulations suivantes du commerce: un produit pré-détachant; une composition détergente liquide de lavage du linge; un agent nettoyant liquide à base d'essence de pin, contenant environ 30% d'essence de pin; et un agent nettoyant tous usages à base de pétrole, contenant environ 40% de distillats de pétrole. Les résultats des essais d'élimination des salissures sont indiqués ci-après et montrent le pourcentage d'élimination des salissures obtenu pour chaque composition. Une différence d'environ 5 unités de % ES est considérée comme le minimum pouvant être décelé visuellement par une comparaison côte à côte de deux tissus.

	<u>% ES</u>			
25	<u>HMS</u>	<u>BBO</u>	<u>EMPA</u>	<u>SEBUM</u>
Produit pré-détachant				
Composition A	8,2	55,9	30,1	73,4
(micro-émulsion h/e)				
Composition B	42,2	57,5	50,2	68,1
30 (solution e/h)				
Produit pré-détachant	7,3	39,6	49,0	63,5
Détergent liquide de lavage du linge	5,1	49,7	37,6	72,3

Agent nettoyant à base d'essence de pin	9,8	63,6	55,3	66,5
Agent nettoyant à base de pétrole	15,9	61,3	52,9	67,1

5 Comme le montre le tableau, la forme solution
des compositions de pré-détachage de l'invention
(Composition B) est nettement supérieure de par son
efficacité aux quatre compositions de nettoyage et de
pré-détachage du commerce. Ceci est particulièrement
10 évident en ce qui concerne l'élimination des tâches
de HMS. La composition en micro-émulsion h/e
(Composition A) a une efficacité pratiquement
équivalente à celle du produit pré-détachant du
commerce et du détergent liquide pour le lavage du
15 linge, mais globalement légèrement inférieure à celle
de l'agent nettoyant à base d'essence de pin et de
l'agent nettoyant à base de pétrole. Ces derniers
agents nettoyants sont cependant susceptibles de
poser des problèmes de redéposition du solvant
20 organique, en particulier aux températures
supérieures, par exemple au-dessus de 100°C.

Exemple 5

25 On suit le mode opératoire de l'exemple 4 pour
évaluer la composition C, une solution eau-dans-huile
selon l'invention, par rapport à une composition de
pré-détachage liquide du commerce et à un détergent
liquide du commerce pour le lavage du linge. On
utilise de l'eau du robinet à 46°C au lieu de l'eau à
30 38°C contenant 150 millièmes de dureté. Les
tâches testées sont HMS, BBQ, et EMPA, comme
précédemment décrit.

La composition C est constituée comme suit;

	<u>Composition C</u>	<u>% en poids</u>
	n-dodécane	48,2
	Alcool oxohexylique	0,8
5	Ethoxylat (6 OE) d'alcool (C ₉ -C ₁₁)	34,2
	Ethoxylat (1 OE) d'alcool (C ₁₄ -C ₁₅)	14,8
	Eau	2,0

	Forme: solution e/h	100,0

10 Les résultats des essais de nettoyage sont présentés ci-dessous:

		<u>% ES</u>		
15	<u>Produit pré-détachant</u>	<u>HMS</u>	<u>BBO</u>	<u>EMPA</u>
	Composition C	30,1	66,1	42,1
	Produit pré-détachant			
20	du commerce	6,4	41,5	37,5
	Détergent liquide pour lavage du linge	3,2	47,0	35,6

25 Ainsi qu'il ressort du tableau ci-dessus, la composition C est nettement supérieure aux compositions du commerce en tant que composition de pré-détachage.

REVENDEICATIONS

1. Composition de pré-détachage du linge sous forme de micro-émulsion liquide, de solution ou de gel, limpide à une seule phase, comprenant, en poids:
- 5 (a) environ 10 à 70% d'un solvant organique consistant en un ou plusieurs alcanes de 10 à 18 atomes de carbone;
- 10 (b) environ 4 à 60% d'un ou plusieurs surfactifs non-ioniques, dont chacun consiste en un produit de condensation d'un alcool aliphatique primaire ou secondaire ayant 9 à 16 atomes de carbone avec 1 à 7 moles d'oxyde d'éthylène par mole dudit alcool;
- 15 (c) environ 0 à 50% d'un surfactif non-ionique supplémentaire consistant en un oxyde d'amine ou un éthoxylat d'alkylphénol, la proportion totale des surfactifs non-ioniques dans la composition de pré-détachage n'étant pas supérieure à 60% en poids;
- 20 (d) environ 0 à 20% d'un co-surfactif consistant en un alcool aliphatique primaire ou secondaire ayant 10 à 18 atomes de carbone;
- (e) environ 0 à 10% d'un co-solvant organique polaire;
- 25 (f) environ 1 à 80% d'eau, les pourcentages respectifs de chaque composant de la composition permettant de former une composition de pré-détachage à une seule phase limpide qui est en outre caractérisée par le fait qu'elle est apte à une dilution infinie avec de l'eau sans séparation
- 30 concomitante de phases de sorte que l'addition d'eau à ladite composition de pré-détachage en une proportion de 100 parties d'eau pour une

partie de la composition donne une composition diluée qui est totalement en une seule phase limpide;

5 (g) le reste consistant éventuellement en une proportion mineure d'additifs.

2. Composition de pré-détachage selon la revendication 1, caractérisée en ce que la proportion d'eau représente environ 1 à 15% du poids de la composition.

10 3. Composition de pré-détachage selon la revendication 1, caractérisée en ce que le solvant organique est le n-dodécane.

15 4. Composition de pré-détachage selon la revendication 1, caractérisée en ce que le surfactif non-ionique est le produit de condensation d'un alcool primaire ayant 12 à 14 atomes de carbone avec cinq moles d'oxyde d'éthylène par mole dudit alcool, et en ce qu'elle est sensiblement exempt dudit co-surfactif.

20 5. Composition de pré-détachage selon la revendication 1, caractérisée en ce que la valeur RHL du surfactif non-ionique ou du mélange de surfactifs non-ioniques dans la composition de pré-détachage est d'environ 9 à 11.

25 6. Composition de pré-détachage selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient un surfactif non-ionique supplémentaire constitué d'un éthoxylat d'alkylphénol.

30 7. Composition de pré-détachage selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient un surfactif non-ionique supplémentaire constitué d'un oxyde d'amine.

35 8. Composition de pré-détachage selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle se présente sous la forme d'une solution eau-dans-huile

comprenant, en poids, environ 45% de tridécane, environ 29,2% d'un éthoxylat d'alcool primaire dans lequel l'alcool a environ 9 à 11 atomes de carbone et est condensé avec 6 moles d'oxyde d'éthylène par mole d'alcool; environ 15,8% d'un éthoxylat d'alcool primaire dans lequel l'alcool a environ 14 ou 15 atomes de carbone et est condensé avec 2,25 moles d'oxyde d'éthylène par mole d'alcool; et environ 10% d'eau.

9. Procédé de détachage et de lavage des tissus présentant des salissures et/ou des tâches huileuses, consistant:

(1) à mettre en contact les tissus salis avec une quantité efficace d'une composition de pré-détachage du linge sous forme d'une micro-émulsion liquide, d'une solution liquide ou d'un gel, limpide, en une seule phase, qui comprend, en poids:

(a) environ 10 à 70% d'un solvant organique constitué d'un ou plusieurs alcanes ayant 10 à 18 atomes de carbone;

(b) environ 4 à 60% d'un ou plusieurs surfactifs non-ioniques, dont chacun est un produit de condensation d'un alcool aliphatique primaire ou secondaire ayant 9 à 16 atomes de carbone avec 1 à 7 moles d'oxyde d'éthylène par mole dudit alcool;

(c) environ 0 à 50% d'un surfactif non-ionique supplémentaire constitué d'un oxyde d'amine ou d'un éthoxylat d'alkylphénol, la proportion totale des surfactifs non-ioniques dans la composition de pré-détachage n'étant pas supérieure à environ 60%.

(d) environ 0 à 20% d'un co-surfactif constitué d'un alcool aliphatique primaire ou secondaire ayant 10 à 18 atomes de carbone;

(e) environ 0 à 10% d'un co-solvant organique

polaire;

(f) environ 1 à 80% d'eau, le pourcentage respectif de chaque composant de la composition permettant d'obtenir une composition de pré-détachage limpide qui est encore caractérisée par le fait qu'elle est apte à une dilution infinie avec de l'eau sans séparation concomitante de phases de manière que l'addition d'eau à ladite composition de pré-détachage en une proportion de 100 parties d'eau pour une partie de la composition donne une composition diluée qui est totalement en une seule phase limpide; et

(g) le reste étant éventuellement constitué d'une proportion mineure d'additifs; et

(2) à rincer les tissus traités dans l'étape (1) avec un liquide aqueux de manière à retirer la composition de pré-détachage des tissus pour obtenir ainsi des tissus lavés sensiblement exempts desdites salissures et/ou tâches huileuses.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la composition de pré-détachage contient environ 1 à 15% en poids d'eau.

11. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le solvant organique que contient la composition de pré-détachage est le n-dodécane.

12. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le surfactif non-ionique de la composition de pré-détachage est le produit de condensation d'un alcool primaire de 12 à 14 atomes de carbone avec cinq moles d'oxyde d'éthylène par mole d'alcool, et en ce que la composition de pré-détachage est pratiquement exempte du co-surfactif.

13. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la valeur RHL du surfactif ou du mélange de surfactifs non-ioniques de la composition de pré-détachage est d'environ 9 à 11.

5 14. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la composition de pré-détachage contient un surfactif non-ionique supplémentaire constitué d'un éthoxylat d'alkylphénol.

10 15. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la composition de pré-détachage contient un surfactif non-ionique supplémentaire constitué d'un oxyde d'amine.

15 16. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la composition de pré-détachage est sous la forme d'une solution eau-dans-huile contenant, en poids environ 45% de tridécane; environ 29,2% d'un éthoxylat d'alcool primaire dans lequel l'alcool a environ 9 à 11 atomes de carbone et est condensé avec 6 moles d'oxyde d'éthylène par mole
20 d'alcool; environ 15,8% d'un éthoxylat d'alcool dans lequel l'alcool a environ 14 ou 15 atomes de carbone et est condensé avec 2,25 moles d'oxyde d'éthylène par mole d'alcool; et environ 10% d'eau.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BE 8700978
BO 616

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.4)
X	DE-A-2 319 892 (KAO SOAP CO. LTD) * Exemple 9; revendications *	1,4,9, 12	C 11 D 3/18 C 11 D 1/72 C 11 D 1/825
X	FR-A-2 262 692 (COMPAGNIE FRANCAISE DE RAFFINAGE) * Exemple I; revendications *	1,5,9, 13	C 11 D 17/00
Y	FR-A-2 448 568 (UNILEVER N.V.) * Page 3, lignes 1-23,35 - page 4, ligne 40; exemple I; revendications *	1-2,4,8 -10,12, 16	
Y	DE-B-1 145 892 (METALLGESELLSCHAFT AG) * En entier *	1,9	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			C 11 D 17/00 C 11 D 3/00
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		07-07-1989	TETAZ F.C.E.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		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	
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			

EPO FORM 1503 03.82 (P0448)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.

BE 8700978
BO 616

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 03/08/89
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE-A- 2319892	31-10-73	JP-A- 49002804	11-01-74
		GB-A- 1425749	18-02-76
		NL-A- 7305502	23-10-73
		US-A- 3929680	30-12-75
FR-A- 2262692	26-09-75	BE-A- 826056	27-08-75
		DE-A- 2506903	04-09-75
		GB-A- 1464813	16-02-77
		NL-A- 7502028	01-09-75
FR-A- 2448568	05-09-80	AU-B- 534863	16-02-84
		AU-A- 5526980	14-08-80
		CA-A- 1149296	05-07-83
		CH-A- 642997	15-05-84
		DE-A- 3003766	21-08-80
		GB-A, B 2042580	24-09-80
		NL-A- 8000452	11-08-80
DE-B- 1145892		CH-A- 320339	
		GB-A- 736638	
		NL-C- 179362	

EPO FORM P063

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82