



N° 898.435

Classif. Internat.: C 11 D

Mis en lecture le:

13 -06- 1984

LE Ministre des Affaires Economiques,

*Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;**Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle;**Vu le procès-verbal dressé le 13 décembre 19 83 à 14 h. 25*

au Service de la Propriété industrielle

ARRÊTE :

Article 1. - Il est délivré à la Sté dite : COLGATE-PALMOLIVE COMPANY
300 Park Avenue, New York, N. Y.
(Etats-Unis d'Amérique)

repr. par les Bureaux Vander Haeghen à Bruxelles

un brevet d'invention pour: Détergent liquide puissant assouplissant les
textiles

qu'elle déclare avoir fait l'objet d'une demande de brevet
déposée aux Etats-Unis d'Amérique le 13 décembre 1982,
n° 449.271 au nom de Pallassana N. Ramachandran et
Kenneth S. Peterson dont elle est l'ayant cause

Article 2. - Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans ga-
rantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la
description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention
(mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de
sa demande de brevet.

Bruxelles, le 13 juin 19 84

PAR DELEGATION SPECIALE:

Le Directeur

L. WUYTS

098435

U.S. 449.271 - I.R. 3945A
50156 - B. 75 702 DS

Description jointe à une demande de

BREVET BELGE

déposée par la société dite: COLGATE-PALMOLIVE COMPANY

ayant pour objet: Détergent liquide puissant assouplissant
les textiles

Qualification proposée: BREVET D'INVENTION

Priorité d'une demande de brevet déposée aux Etats-Unis
d'Amérique le 13 décembre 1982 sous le n° 449.271 au

Nom de Pallanane N. Ramachandran et
Kenneth S. Petersen dont elle est l'ayant cause.

La présente invention concerne un détergent liquide puissant assouplissant les textiles.

Plus particulièrement l'invention concerne un tel détergent liquide qui comprend un détergent organique synthétique et un adjuvant de détergence avec une bentonite gonflante et un savon insoluble dans un milieu aqueux. Le produit de l'invention a une viscosité ou une consistance stables, il est facile à verser et c'est un bon détergent et assouplissant des textiles permettant de nettoyer et d'assouplir de façon satisfaisante le linge, qui sert à laver. L'amélioration de l'effet d'assouplissement des textiles est attribuable à la présence du savon insoluble qui améliore le pouvoir assouplissant de la bentonite en particulier dans les produits pour le lavage à la main du linge.

On a commercialisé des détergents liquides puissants utiles pour le lavage du linge en machine et ils ont été décrits dans divers brevets et dans la littérature. De la bentonite a été incorporée dans des compositions détergentes en particules comme assouplissant des textiles et a été utilisée dans des compositions aqueuses comme épaississants contribuant à maintenir des matières particulières insolubles telles que des abrasifs, en suspension dans un milieu liquide. Des savons métalliques insolubles tels que les stéarates d'aluminium et de calcium ont été utilisés comme lubrifiants et ont été incorporés à certaines compositions détergentes en raison de leurs effets d'assouplissement des textiles. Cependant, avant l'invention, on ne considérait pas que la bentonite puisse être utilisée avec succès dans la fabrication d'un détergent liquide puissant de stabilité acceptable tel que celui décrit dans la présente demande qui contient une proportion relativement élevée de bentonite et dans lequel l'effet assouplissant de la bentonite est notablement accru par un savon métallique insoluble dans l'eau qui est également présent dans la composition détergente liquide.

Selon l'invention , un détergent liquide puissant assouplissant les textiles comprend 5 à 20 % d'un détergent organique synthétique choisi parmi les détergents anioniques, non ioniques et amphotères et leurs mélanges

5 5 à 35 % d'un sel adjuvant de détergence ou un mélange de tels adjuvants 8 à 20 % d'une bentonite gonflante, 0,5 à 10 % d'un savon métallique insoluble dans l'eau et 40 à 70 % d'eau. De préférence le détergent liquide de l'invention comprend 7 à 11 % d'alkylbenzènesulfonate de sodium supérieur dont l'alkyle supérieur a 12 à 13 atomes de carbone, 1 à 3 % d'alkylpolyéthoxysulfate de sodium dont l'alkyle a 10 à 18 atomes de carbone et le polyéthoxy a 3 à 11 groupes oxyde d'éthylène, 10 à 25 % de sel adjuvant de détergence choisi parmi un tripolyphosphate de métal alcalin, un carbonate de métal alcalin, un bicarbonate de

10 métal alcalin, un sesquicarbonate de métal alcalin, un silicate de métal alcalin, un nitrilotriacétate de métal alcalin, un citrate de métal alcalin, un gluconate de métal alcalin, le borax, une zéolite et leurs mélanges, 10 à

15 15 % d'une bentonite gonflante, 1 à 5 % d'un savon insoluble dans l'eau et 50 à 70 % d'eau. Les détergents liquides décrits qui sont particulièrement utiles pour le lavage à la main des articles en coton, conviennent du point de vue commercial comme détergents puissants pour le lavage du

20 linge capables de nettoyer de façon satisfaisante des articles portant des salissures huileuses et particulières et de déposer simultanément sur ces articles lavés suffisamment d'agent assouplissant pour les assouplir notablement sans leur conférer un aspect crayeux indésirable. De

25 plus les compositions décrites peuvent être utilisées pour le prétraitement de parties très salies telles que les cols et les poignets des articles à laver.

De préférence les détergents utilisés dans les compositions de l'invention sont des détergents anioniques synthétiques qui sont des sulfates ou sulfonates solubles

35 dans l'eau ayant des fragments lipophiles contenant des grou-

pes alkyles supérieurs. Parmi eux on préfère utiliser un mélange d'alkylbenzènesulfonate supérieur et d'alkylpolyéthoxysulfate. Bien que d'autres alkylbenzènesulfonates supérieurs linéaires solubles dans l'eau puissent également être présents dans les compositions de l'invention, tels que les sels de potassium et dans certains cas les sels d'ammonium ou d'alcanolammonium, lorsque cela est approprié, on a découvert que le sel de sodium est très préférable et qu'il en est de même du composant détergent qu'est l'alkylpolyéthoxysulfate. L'alkylbenzènesulfonate a un alkyle supérieur de 12 à 15 atomes de carbone, de préférence de 12 ou 13 atomes de carbone. Bien qu'on préfère les alkylbenzènesulfonates linéaires, les composés alkylés ramifiés, tels que les alkylbenzènesulfonates dont l'alkyle est un tétramère ou un pentamère de propylène sont également utiles. L'alkylpolyéthoxysulfate qu'on peut également appeler alcool linéaire supérieur polyéthoxylé et sulfaté ou produit sulfaté de la condensation d'un alcool gras supérieur et de l'oxyde d'éthylène ou du propylèneglycol comporte un alkyle ayant 10 à 18 atomes de carbone, de préférence 12 à 15 atomes de carbone, par exemple environ 13 atomes de carbone et 3 à 11 groupes oxyde d'éthylène, de préférence 3 à 7 et mieux 3 à 5 et tout particulièrement 3 ou environ 3 groupes oxyde d'éthylène. D'autres détergents anioniques tels que les alcoolsulfates gras, les paraffinesulfonates, les oléfinesulfonates, les monoglycéridesulfates, les sarcosinates, les sulfosuccinates et des détergents à activité semblable, de préférence sous forme de sels de métaux alcalins, par exemple de sels de sodium, peuvent également être présents, parfois en remplacement (généralement partiel) des détergents organiques synthétiques précités, mais souvent, lorsqu'ils sont présents, en plus de ces détergents. Normalement, les détergents additionnels éventuels sont des produits sulfatés ou sulfonés (généralement sous forme des sels de so-

dium qui contiennent des groupes alkyles linéaires à chaîne longue (8 à 20 atomes de carbone) ou gras. En plus, ou à la place de ces détergents organiques synthétiques anioniques, des matières non ioniques et amphotères peuvent également être présentes, telles que les Neodol[®] vendus par Shell Chemical Company, qui sont des produits de la condensation de l'oxyde d'éthylène et d'alcools gras supérieurs, par exemple le Neodol 23-6.5 qui est le produit de la condensation d'un alcool gras supérieur ayant environ 12 à 13 atomes de carbone avec environ 6,5 moles d'oxyde d'éthylène. Les détergents amphotères, tels que les Miranol, par exemple le Miranol C2M, ne constituant de préférence qu'une partie des détergents organiques synthétiques contenus dans le produit, sont également utiles.

On pourra trouver des illustrations des divers détergents et des diverses catégories de détergents mentionnés dans le texte Surface Active Agents, Vol. II, par Schwartz, Perry et Berch (Interscience Publishers, 1958), en particulier aux pages 25 à 138.

La combinaison de sels adjuvants de détergence de l'invention qui s'est révélée améliorer de façon satisfaisante la détergence du mélange des détergents organiques anioniques synthétiques, qui produit le pH désiré dans le détergent liquide et l'eau de lavage et qui coopère avec le détergent et la bentonite dans l'opération de lavage et d'assouplissement, est un mélange de tripolyphosphate de sodium et de carbonate de sodium. Pour optimaliser la mise en oeuvre, faciliter le mélange et obtenir de bonnes propriétés d'utilisation finales, on préfère que le tripolyphosphate de sodium ait une faible teneur en tripolyphosphate de type Phase I. Donc, de préférence, la teneur en tripolyphosphate de type Phase I est inférieure à 10 % du tripolyphosphate utilisé. Bien que dans certains cas on puisse utiliser un tripolyphosphate incomplètement neutralisé, normalement le phosphate utilisé peut être considéré comme du tripolyphosphate de pentasodium $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$.

Bien entendu dans certains cas, par exemple lorsque des sels de potassium d'autres matières sont présents, un échange d'ions dans un milieu aqueux peut entraîner la présence d'autres sels que le tripolyphosphate de sodium, mais, dans la présente description, on considère que le tripolyphosphate de sodium sous forme du sel de pentasodium qui est la matière normalement chargée dans le mélangeur de fabrication du présent détergent liquide, est le tripolyphosphate utilisé.

10 D'autres sels adjuvants de détergence solubles dans l'eau que l'on peut utiliser au lieu du tripolyphosphate de sodium et du carbonate de sodium ou en plus d'eux, comprennent le citrate de sodium, le citrate de potassium, le nitrilotriacétate de sodium (NTA) (le sel de potassium
15 correspondant peut être utilisé en remplacement partiel); le pyrophosphate de tétrasodium, le pyrophosphate de tétrapotassium, le bicarbonate de sodium, le borax, le silicate de sodium et le sesquisilicate de sodium.

De façon correspondante, des sels solubles dans
20 l'eau tels que d'autres sels de métaux alcalins peuvent également être utiles. Bien entendu divers mélanges des sels adjuvants de détergence solubles dans l'eau précités peuvent être utilisés. Cependant, le mélange tripolyphosphate-carbonate décrit s'est révélé être le plus préférable bien que d'autres adjuvants de détergence et leurs
25 mélanges soient également efficaces, mais généralement dans une moindre mesure. Parmi les adjuvants de détergence insolubles dans l'eau que l'on peut utiliser, figurent les zéolites, telles que la Zéolite A, généralement sous
30 forme de son hydrate cristallin, mais certains zéolites amorphes peuvent également être utiles. Une caractéristique de l'invention est que du silicate de sodium n'est pas nécessaire pour obtenir une composition efficace de détergent-assouplissant puissant bien que sa présence soit parfois souhaitable et par conséquent ce silicate n'est généralement pas utilisé dans les compositions de l'invention
35

lorsqu'une zéolite ou un autre adjuvant de détergence réagissant avec lui est présent.

La bentonite utilisée est une argile colloïdale (silicate d'aluminium) contenant de la montmorillonite.

- 5 Le type de bentonite qui est le plus utile pour préparer les granules de base de l'invention est celui connu sous le nom de bentonite sodique (ou bentonite Wyoming ou Western) qui est normalement de couleur claire à crème et qui peut être une poudre impalpable jaune brunâtre qui dans
- 10 l'eau peut former une suspension colloïdale ayant de fortes propriétés thixotropes. Dans de nombreux cas, on peut utiliser à sa place une bentonite potassique ou une bentonite mixte sodiquepotassique. Dans l'eau la capacité de gonflement d'une telle argile est généralement dans la gamme de
- 15 3 à 15 ou 20 ml/g, de préférence de 7 à 20 ml/g et sa viscosité, à la concentration de 6 % dans l'eau, est généralement dans la gamme de 3 à 30 centipoises, de préférence de 8 à 30 centipoises. Les bentonites gonflantes préférées de ce type sont vendues sous le nom de marque Mineral Col-
- 20 loid, comme bentonites industrielles, par Benton Clay Company, une filiale de Georgia Kaolin Co., et sous le nom de Volclay par American Colloid Company. Les argiles Mineral Colloid qui sont les mêmes que celles précédemment vendues sous le nom de marque THIXO-JEL sont extraites sélective-
- 25 ment et enrichies et celles qu'on considère les plus utiles sont fournies sous le nom de Mineral Colloid n° 101, etc., correspondant aux THIXO-JEL n° 1, 2, 3 et 4. Ces matières ont des pH (à la concentration de 6 % dans l'eau) dans la gamme de 8 à 9,4, des teneurs maximales en humidité
- 30 libre (avant l'addition au milieu détergent liquide) d'environ 8 % et des densités d'environ 2,6. La qualité pulvérisée de ces matières passe au moins à environ 85 % à travers un tamis de 75 μ m d'ouverture de maille. De préférence la totalité de la bentonite passe à travers un ta-
- 35 mis de 75 μ m d'ouverture de maille et mieux la totalité passe à travers un tamis de 45 μ m d'ouverture de maille,

si bien qu'on peut considérer que le diamètre équivalent de la bentonite est inférieur à $74\text{ }\mu\text{m}$ et mieux inférieur à $44\text{ }\mu\text{m}$. Egalement, la General Purpose Bentonite Powder et la Special Purpose Powder d'American Colloid Company, telle que la bentonite appelée AEG-325, sont utiles. Les
5 bentonites Western ou Wyoming sont préférées comme composants des compositions détergentes liquides de l'invention, mais d'autres bentonites, y compris les bentonites synthétiques (celles préparées à partir de bentonites ayant du calcium et/ou du magnésium échangeables par traitement avec
10 du carbonate de sodium) sont également utiles et sont considérées comme comprises dans les compositions de l'invention. Les bentonites gonflantes préférées des types synthétiques décrits sont vendues sous les noms de marque Laviosa et Winkelmann, par exemple Laviosa AGB et Winkelmann G
15 13. D'autres argiles qui peuvent être utilisées, souvent pour ne remplacer qu'une partie des autres bentonites préférées mentionnées, comprennent celles vendues sous les noms de marque : Brock, Volclay BC ; Gel White GP ; Ben-A-Gel ; Veegum Fb ; Laponite SP ; et Barasym LIH 200. Les ana-
20 lyses chimiques typiques des bentonites qui sont utiles pour préparer les détergents liquides de l'invention montrent qu'elles contiennent de 62 à 73,0 % de SiO_2 , 14 à 22 % d' Al_2O_3 ; 1,6 à 2,9 % de MgO ; 0,5 à 3,1 % de CaO ; 2,3 à 3,5 % de Fe_2O_3 ; 0,8 à 2,8 % de Na_2O et 0,4 à 7,0 % de K_2O .
25 L'emploi de bentonite comme agent assouplissant dans les présentes compositions détergentes liquides a pour avantage que la bentonite n'a pas été séchée, par exemple dans une unité de séchage par pulvérisation et que par conséquent on évite le risque de perte du pouvoir assouplis-
30 sant de la bentonite par suite de l'immobilisation de ses lames sous l'effet d'un séchage excessif. Egalement il est inutile que la composition détergente soit constituée et traitée particulièrement pour favoriser une désintégration rapide des granules de détergent dans l'eau de lavage pour
35 libérer les particules de bentonite, car dans le détergent

liquide ces particules ne sont pas agglomérées en masses dures dont la désintégration pourrait nécessiter une durée additionnelle.

Les savons insolubles dans l'eau utiles pour préparer les produits de l'invention sont ceux ayant 8 à 20 atomes de carbone, de préférence 10 ou 12 à 18 atomes de carbone et mieux 18 atomes de carbone et qui sont saturés. Parmi ces savons figurent les octanoates, les décanoates, les laurates, les myristates, les palmitates, les oléates (insaturés) et les stéarates d'aluminium, de calcium, de magnésium, de baryum et de zinc et leurs mélanges. Ces savons sont généralement préparés selon la méthode de fusion ou la méthode de précipitation. Dans le premier de ces procédés on fait réagir directement un oxyde, hydroxyde ou sel métallique d'acide faible, approprié, avec l'acide gras choisi à température élevée. Dans la méthode de précipitation, on prépare tout d'abord une solution diluée de savon soluble par réaction de soude caustique avec l'acide gras choisi puis on fait réagir avec une solution préparée séparément du sel du métal désiré pour provoquer la précipitation du savon métallique. Les savons décrits sont normalement suffisamment finement divisés pour passer pratiquement en totalité à travers un tamis de 75 μ m d'ouverture de maille et dans de nombreux cas passent pratiquement en totalité, c'est-à-dire à plus de 95 ou 99 %, à travers un tamis de 45 μ m d'ouverture de maille. Cependant, dans des circonstances appropriées, des poudres quelque peu plus grossières peuvent être utiles telles que celles qui passent à travers un tamis de 150 μ m d'ouverture de maille, mais généralement il est préférable que la poudre soit la plus fine possible. Ces savons contiennent normalement de très petites proportions, ou ne contiennent pas, de sels solubles dans l'eau ou d'humidité et tous sont des solides en poudre à la température ordinaire. Tous les savons mentionnés sont blancs si bien qu'ils ne nuisent pas à l'aspect de la composition détergente. En fait ils peuvent con-

tribuer à améliorer la couleur de la bentonite qui, bien qu'on la dise blanche, tend parfois à paraître brun jaunâtre ou crème. On notera que les divers savons d'aluminium peuvent avoir des teneurs en acide gras libre supérieures à celles des savons de calcium, de magnésium, de baryum et de zinc avec des pourcentages d'acide gras libre compris entre 2 et environ 30 %. Cependant ceci ne nuit pas à l'activité de ces matières dans les compositions et les procédés de l'invention. En ce qui concerne les savons d'aluminium, on peut utiliser le di- ou le tri-sel, c'est-à-dire le distéarate d'aluminium ou le tristéarate d'aluminium mais on considère qu'un mélange de ces savons dans des proportions comprises entre 1/3 et 3/1, par exemple d'environ 1/1, est préférable. D'autres savons insolubles n'ayant que partiellement réagi des autres métaux mentionnés (et de l'aluminium) et d'autres métaux di- et polyvalents et les savons correspondants ayant totalement réagi, peuvent être utilisés en diverses proportions et on peut également utiliser des mélanges des divers savons.

Les divers savons insolubles dans l'eau mentionnés sont décrits dans un bulletin intitulé Witco Metallic Stearates Their Properties and Uses, de septembre 1974 publié par Witco Chemical Corporation, New York, New York, 10017.

Le seul autre composant nécessaire des détergents liquides de l'invention est l'eau. Normalement, la dureté d'une telle eau doit être inférieure à environ 300 ppm en CaCO_3 et de préférence elle doit être inférieure à 150 ppm. Il peut souvent être souhaitable d'utiliser de l'eau désionisée, bien que souvent l'eau de ville ayant une dureté inférieure à 50 ou 100 ppm soit presque aussi satisfaisante. Bien que des eaux plus dures puissent être utilisées avec succès pour préparer les détergents liquides de l'invention, on considère que les eaux douces ont moins tendance à produire certaines substances indésirables pouvant nuire à l'aspect du détergent liquide ou se déposer sur le linge pendant le lavage.

Divers adjuvants peuvent être présents dans les détergents liquides tels que des agents fluorescents d'avivage, des parfums et des colorants. Les agents fluorescents d'avivage comprennent les dérivés bien connus du stilbène, y compris les agents d'avivage du coton et du nylon, tels que ceux vendus sous le nom de marque Tinopal (5BM Conc.). Les parfums qu'on utilise comprennent généralement des huiles essentielles, des esters, des aldéhydes et/ou des alcools qui sont tous connus en parfumerie. Les matières colorantes peuvent comprendre des colorants et des pigments dispersibles dans l'eau de divers types, y compris le bleu d'outremer. Par suite de l'effet d'éclaircissement dû à la présence de la bentonite dans le détergent liquide, les couleurs du produit peuvent être souvent des teintes pastel attrayantes. Du bioxyde de titane peut être utilisé pour éclaircir encore la couleur du produit ou pour le blanchir. Des sels minéraux de charge tels que du sulfate de sodium et du chlorure de sodium peuvent être présents, de même que des agents d'antiredéposition tels que la carboxyméthylcellulose sodique ; des agents dispersants tels que le polyacrylate de sodium ; des enzymes ; des agents de blanchiment ; des bactéricides ; des fongicides ; des agents antimousses , tels que des silicones ; des agents antisalissures tels que des copolyesters ; des conservateurs tels que la formoline ; des stabilisants de mousse tels que le diéthanolamide laurique-myristique ; et des solvants auxiliaires tels que l'éthanol. Normalement les proportions individuelles de ces adjuvants sont inférieures à 3 %, souvent inférieures à 1 % et parfois même inférieures à 0,5 % sauf pour les charges et les solvants et les détergents et adjuvants de détergence additionnels pour lesquels les proportions peuvent parfois atteindre 10 %. La proportion totale d'adjuvant ne dépasse normalement pas 20 % du produit et de façon souhaitable est inférieure à 10 % et mieux inférieure à 5 %. Bien entendu les adjuvants utilisés ne doivent pas gêner les ac-

tions de lavage et d'assouplissement du détergent liquide ni favoriser une instabilité du produit au stockage. Egalement, ils ne doivent pas provoquer de dépôt indésirable sur le linge.

5 Les proportions des divers composants du détergent liquide de l'invention sont comprises dans la gamme de 5 à 20 % de détergent, de préférence 7 à 15 % de détergent anio-
10 nique et mieux 9 à 13 %, avec des proportions de 5 à 15 %, de préférence 7 à 11 % et mieux encore 9 % de l'alkylben-
zènesulfonate de sodium supérieur linéaire et de 1 à 5 %, de préférence de 1 à 3 % et mieux d'environ 2 % de l'alkyl-
polyéthoxysulfate de sodium, lorsqu'on utilise une telle
combinaison de détergents anioniques ; 5 à 35 %, de préfé-
15 rence 10 à 25 % et mieux environ 15 % de sel adjuvant de
détergence ; 8 à 20 %, de préférence 10 à 15 % et mieux
environ 12 % de bentonite gonflante ; 0,5 à 10 % de préfé-
rence 1 à 5 % et mieux environ 2 % de savon métallique in-
soluble dans l'eau ; et 40 à 70 %, de préférence 50 à 70 %
et mieux 55 à 65 %, par exemple 60 % d'eau. En ce qui con-
20 cerne les sels adjuvants, lorsqu'ils sont le tripolyphospha-
te de sodium et le carbonate de sodium, leurs proportions
sont généralement de 5 à 20 %, de préférence de 10 à 17 %
et mieux d'environ 11 % pour le tripolyphosphate ; et de
1 à 10 %, de préférence de 2 à 7 % et mieux d'environ 4 %
25 pour le carbonate de sodium ; le rapport du tripolyphosphate
au carbonate étant de préférence dans la gamme de 2/1 à
6/1.

Les détergents liquides peuvent être préparés par
mélange approprié de leurs divers composants, de préférence
30 la bentonite étant ajoutée vers la fin de l'opération. Ain-
si par exemple, on peut mélanger le détergent anionique
avec de l'eau puis ajouter le polyphosphate et le carbona-
te, sous une forme finement divisée, normalement suffisam-
ment fine pour passer à travers un tamis de 100 µm d'ouver-
35 ture de maille, puis les adjuvants éventuels et la bento-
nite et le savon insoluble. Cependant, lorsqu'on prépare le

détergent liquide selon ce mode opératoire ou selon d'autres modes opératoires dans lesquels on ajoute plus tôt la bentonite, le mélange tend à s'épaissir plus qu'il n'est souhaitable, au moins temporairement. Par repos le mélange se fluidifie quelque peu mais ceci allonge le temps de préparation. On a découvert que si on réserve une portion de l'eau et on l'ajoute ultérieurement au reste du détergent liquide, il se produit une fluidification rapide du détergent à la viscosité apparente désirée.

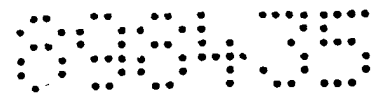
La viscosité du détergent liquide de l'invention est normalement dans la gamme d'environ 5 à 100 centipoises, de préférence de 10 à 70 centipoises, par exemple de 40 centipoises, mais des produits ayant d'autres viscosités appropriées peuvent également être utiles. Il faut se souvenir que le détergent liquide préparé, apparemment dans une grande mesure par suite de la présence de la combinaison de la bentonite et du savon insoluble, est thixotrope et que les valeurs des viscosités doivent être interprétées en conséquence. Aux viscosités mentionnées, le détergent liquide peut être versé, est stable, ne se sépare pas et est uniforme. Ceci est quelque peu surprenant et peut être attribué à la combinaison décrite dont les composants semblent agir mutuellement les uns sur les autres pour produire le détergent ayant la stabilité désirée tout en coulant librement. Egalement le pH de la suspension détergente liquide qui est généralement dans la gamme de 8 à 11,5, de préférence de 9 à 10,8, semble contribuer à assurer la stabilité du produit et la possibilité de le verser. Les suspensions aqueuses de bentonite aux concentrations utilisées dans le détergent liquide de l'invention peuvent parfois former des gels épais que l'on ne peut pas verser et il semble que le mélange du détergent anionique, tel que l'alkylbenzènesulfonate linéaire avec l'alcoolsulfate éthoxylé, et des adjuvants de détergence décrits, contribue à empêcher une gélification excessive de la bentonite dans le milieu aqueux.

L'expérience a montré que la proportion désirable d'eau à réserver et à mélanger finalement dans le procédé de fabrication est normalement de 5 à 20 % du détergent liquide final, de préférence de 8 à 12 %, par exemple d'en-
 5 viron 10 %. Pendant le mélange des divers composants avec le milieu aqueux, en particulier lorsqu'on ajoute la bentonite et le savon insoluble et qu'on ajoute le reste d'eau, il est important de maintenir le mélange en mouvement par exemple en le mélangeant ou en le brassant en continu. De
 10 préférence, on n'arrête jamais le mélangeur et l'opération continue dure normalement environ 3 à 30 minutes, de préférence 5 à 10 minutes par lot. Bien que l'eau puisse être chauffée pour y favoriser la dissolution des divers composants du produit et pour favoriser la dispersion de la
 15 bentonite et du savon insoluble, l'emploi d'eau chaude n'est pas nécessaire et on peut utiliser de l'eau à la température ordinaire, par exemple de l'eau ayant une température dans la gamme de 15 à 30 °C telle que 20 à 25 °C.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans
 20 la limiter. Sauf indication contraire toutes les parties sont en poids et toutes les températures en °C.

EXEMPLE 1

	<u>Composants</u>	<u>%</u>
	Tridécylbenzènesulfonate de sodium linéaire	9,0
25	Alkylpolyéthoxysulfate de sodium (alkyle = alkyle gras de 12 à 15 atomes de carbone; polyéthoxy = 3 groupes éthoxy)	2,2
	Tripolyphosphate de pentasodium (10 % ou moins de Phase I)	11,0
30	Carbonate de sodium (anhydre)	4,0
	Bentonite (Mineral Colloid 101)	12,0
	Savon insoluble (stéarate d'aluminium n° 18 - Witco Chemical Corp.)	2,0
	Agent fluorescent d'avivage (Tinopal 5 BM Conc.)	0,3
35	Parfum	0,3



Colorant (solution de bleu d'outremer
ou de colorant FD&C)

0,2

Eau (eau de ville ayant une dureté d'environ
50 ppm en carbonate de calcium)

59,0

5

100,0

Dans un mélangeur approprié, tel qu'un réservoir cylindrique vertical muni de dispositifs de chauffage et de refroidissement et raccordé à une pompe d'évacuation, on introduit 49 parties d'eau, on ajoute les détergents organiques synthétiques en agitant (avec un mélangeur de type Lightnin) et on mélange le polyphosphate et le carbonate constituant les sels adjuvants de détergence (en particules passant au tamis de 100 μ m d'ouverture de maille), en ajoutant d'abord le phosphate, puis on mélange l'agent fluorescent d'avivage et le colorant. Le mélange du lot qui pèse environ 500 kg nécessite environ 4 minutes. On mélange ensuite à ce mélange le savon insoluble et la bentonite gonflante tous deux sous forme d'une poudre finement divisée passant pratiquement en totalité à travers un tamis de 75 μ m d'ouverture de maille et passant à plus de 90 % à travers un tamis de 45 μ m d'ouverture de maille ce qui provoque une élévation de la viscosité à une valeur supérieure à celle désirée. On ajoute le reste d'eau et on mélange le parfum, et le produit est prêt à être évacué par pompage du mélangeur pour être introduit dans les récipients d'utilisation finale. Pendant l'opération de mélange qui nécessite au total environ 9 minutes, les matières ajoutées et le produit final sont à une température d'environ 20 °C. Dans certains cas, pour accélérer la dissolution et la dispersion des composants, on peut porter la température de l'eau introduite à 40-50 °C pour que la température du produit final soit d'environ 30 à 40 °C auquel cas la durée du mélange peut être réduite à environ 5 ou 6 minutes. Le détergent liquide obtenu (à la température ordinaire) a une viscosité d'environ 50 cP et coule de façon satisfaisante d'une bouteille en plastique de détergent ayant un orifice d'environ 2,5 cm. Il a un pH

d'environ 10,6. Il a un bel aspect bleu clair attrayant uniforme et au stockage il ne se sépare pas en plusieurs couches de matières. Après stockage, on peut encore le verser, mais si pour une raison quelconque il devenait
5 trop épais, on pourrait le fluidifier par agitation ou par flexion du récipient en plastique (polyéthylène ou polypropylène). Cependant l'agitation n'est pas nécessaire pour assurer l'uniformité de la composition.

Pour étudier la détergence lors du lavage à la
10 main, du détergent liquide ainsi préparé, on lave des serviettes salies avec de l'argile et du sébum, avec une concentration de 3,5 g/l dans de l'eau ayant une dureté d'environ 100 ppm en CaCO_3 . Le produit est un excellent détergent qui nettoie et blanchit les serviettes salies et en
15 élimine les saletés déposées. Apparemment, aucun agent d'antiredéposition n'est nécessaire pour éviter une redéposition indésirable de la saleté et la saleté argileuse est éliminée de façon satisfaisante malgré la présence de bentonite dans le produit. Ceci n'est pas surprenant en
20 raison de l'expérience acquise avec les détergents liquides contenant une bentonite tels que ceux décrits dans la demande de brevet français intitulée "Détergent liquide puissant assouplissant les textiles et son procédé de fabrication." déposée le même jour que la présente au
25 nom de la Demanderesse.

Cependant il est surprenant que dans un essai de lavage à la main dans lequel on lave des serviettes à la main dans de l'eau froide (21 °C) constituée d'eau de ville de dureté ordinaire (100 ppm en CaCO_3), on obtienne d'excellents
30 effets d'assouplissement avec les compositions de l'invention. Ainsi lorsqu'on lave à la main des serviettes de coton dans une telle eau froide contenant 3,5 g/l du détergent liquide de l'invention, après rinçage des serviettes dans de l'eau fraîche et séchage sur un fil, un expert
35 leur attribue une note de souplesse proche de la perfection

de 9 sur une échelle de 10. Bien que certaines compositions contenant une bentonite aient reçu une note de 8 pour l'emploi dans le lavage à la main, une note de 9 est très difficile à obtenir et est considérée comme un avantage inattendu de l'utilisation d'un savon insoluble avec une bentonite dans les compositions détergentes de l'invention. Les serviettes lavées avec une formule témoin dans laquelle la bentonite et le savon insoluble sont remplacés dans de l'eau reçoivent une note de souplesse de 1 seulement tandis que des serviettes semblables lavées avec un détergent liquide contenant une bentonite dans lequel seul le savon insoluble est remplacé par de l'eau, reçoivent une note de 8 dans le même essai.

La raison de l'amélioration inattendue de l'activité d'assouplissement de la composition de l'invention n'est pas évidente. On a supposé que la bentonite est moins active comme agent assouplissant lorsqu'on l'utilise dans le lavage à la main du linge du fait qu'un effet d'"essorage" qui peut se produire lorsque l'eau de lavage est séparée du linge dans une machine à laver, ne se produit pas lors du lavage à la main et que par conséquent une quantité moindre de bentonite traverse le linge et est retenue par lui. Selon cette théorie les savons insolubles contribuent à attirer la bentonite sur les fibres des textiles lavés ce qui accroît le dépôt de la bentonite sur les textiles et accroît l'assouplissement. Bien que cette théorie semble valable, il convient de noter que la Demanderesse ne considère pas être liée par elle et qu'elle n'a pas d'effet limitatif sur l'invention.

Le détergent liquide peut également être utilisé dans un prétraitement des parties salies du linge auquel on l'applique pur (bien qu'on puisse également utiliser des dilutions). On frotte le détergent liquide pour le faire pénétrer dans les zones salies et pendant le frottement la bentonite contribue apparemment à décrocher et à éliminer la saleté et tend simultanément à adhérer aux fi-

bres de la matière du linge, ce qui améliore l'assouplissement, en particulier en ces emplacements. Cet assouplissement peut contribuer à ce que cette région se salisse moins dans l'avenir, en particulier si les régions salies
5 sont des poignets ou des cols de chemises.

Dans des variantes de la formule ci-dessus, l'alkylbenzènesulfonate est remplacé par du dodécylbenzènesulfonate de sodium à chaîne ramifiée, le tripolyphosphate est remplacé par du pyrophosphate de tétrapotassium, le
10 carbonate de sodium est remplacé par du sesquicarbonate de sodium et le stéarate d'aluminium est remplacé successivement par du stéarate de calcium, du stéarate de magnésium, du stéarate de baryum, du stéarate de zinc, du palmitate d'aluminium, du myristate de calcium, du laurate de
15 baryum et de l'oléate de zinc et des mélanges 1/1 de stéarate d'aluminium et de stéarate de calcium et de savon aluminique de suif hydrogéné et de savon calcique d'huile de coprah. Les produits sont de bons détergents assouplissants et les savons insolubles accroissent l'effet assou-
20 plissant de la bentonite dans le lavage à la main, cette action étant encore accrue lorsqu'on double les proportions de ces savons. Egalement, lorsqu'on porte la proportion de bentonite à environ 15 % et qu'on double la proportion de savon insoluble pour la porter à 4 % en rédui-
25 sant de façon correspondante la teneur en eau, on obtient une amélioration complémentaire de l'assouplissement lorsqu'on utilise le détergent liquide dans le lavage à la main du coton et d'autres textiles. On obtient également un excellent assouplissement lorsque dans l'une quelcon-
30 que des compositions mentionnées, la concentration du détergent liquide dans l'eau de lavage à la main est dans la gamme de 0,1 à 1 %, de préférence de 0,3 à 0,7 %. Bien que les détergents liquides de l'invention soient particulièrement utiles dans le lavage à l'eau froide du linge,
35 ce sont également de bons détergents assouplissants dans l'eau chaude et dans de l'eau ayant une dureté comprise

dans la gamme de 0 à 300 ppm.

Dans d'autres variantes de la formule ci-dessus, l'alkylpolyéthoxysulfate de sodium peut être remplacé par un produit de condensation de type alcool gras supérieur polyéthoxylé, tel que le Neodol 23-6.5 et on obtient également dans ce cas un détergent liquide assouplissant les textiles utiles .

EXEMPLE 2

On prépare un détergent liquide semblable à celui de l'exemple 1, mais on n'utilise dans la composition que 2 % seulement de carbonate de sodium, la quantité d'eau étant accrue de façon correspondante. Bien que la teneur en carbonate de sodium soit réduite, le mélange demeure transformable en un produit final ayant les propriétés souhaitables qui est utile comme détergent puissant pour le lavage à la main du linge en coton et en matière synthétique et pour l'assouplir et également pour un prétraitement d'un tel linge.

Dans d'autres variantes de ce mode de réalisation de l'invention, lorsqu'on fait varier les proportions des divers composants de $\pm 10\%$ ou de $\pm 20\%$ sans sortir des gammes indiquées dans la présente description, on obtient des détergents liquides stables et pouvant être versés ayant des effets utiles de nettoyage et d'assouplissement. Dans certains de ces produits il peut être souhaitable d'incorporer jusqu'à 10 % de Zéolite A ou jusqu'à 5 % de silicate de sodium ayant un rapport $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ d'environ 1/2,4, bien qu'on évite souvent le silicate et que, lorsque la zéolite est présente, pour éviter le dépôt d'agré- gats de zéolite-silicate ou de produits réactionnels, on n'emploie normalement pas de silicate. Si on désire fluidifier le liquide, on peut utiliser jusqu'à 10 % d'éthanol ou d'isopropanol.

EXEMPLE 3

On prépare un détergent liquide semblable à celui de l'exemple 1 mais on utilise un dodécylbenzènesulfonate

linéaire au lieu du tridécybenzènesulfonate linéaire,
un alkylpolyéthoxysulfate de sodium dont l'alkyle a 12 à
13 atomes de carbone et le polyéthoxy en moyenne 6,5 grou-
pes éthoxy au lieu de celui précédemment utilisé, 12 %
5 du tripolyphosphate de sodium, 6 % de carbonate de sodium,
15 % de bentonite, les adjuvants précédemment mentionnés
et 53 % d'eau. Le carbonate de sodium additionnel améliore
la miscibilité des divers composants pendant l'opération
de fabrication et le remplacement des détergents n'a pas
10 d'effet nuisible notable sur les propriétés du produit.
On prépare le produit essentiellement de la même façon que
celle précédemment décrite.

Le détergent liquide est un liquide stable pou-
vant être versé ayant les propriétés souhaitables de net-
15 toyage et d'assouplissement décrites pour le détergent li-
quide de l'exemple 1, qu'on l'utilise pour le lavage en ma-
chine ou pour le lavage à la main du linge ou pour son
prétraitement, mais il est particulièrement utile pour le
nettoyage et l'assouplissement du linge lavé à la main.

20 De façon semblable, on prépare des détergents li-
quides acceptables lorsqu'on incorpore au produit 3 %
d'alcool laurylique-sulfate de sodium, 2 % de Neodol 23-6.5
et 0,5 % d'huile de silicone antimousse en plus des com-
posants de l'exemple 1 (en remplacement d'eau). Egalement;
25 lorsqu'on utilise le citrate de sodium ou le citrate de
potassium pour remplacer le carbonate de sodium (ou lors-
qu'on n'effectue que des remplacements partiels de ces
matières, par exemple des remplacements à 30 % avec de
tels citrates ou du nitrilotriacétate de trisodium), on
30 obtient des détergents liquides utiles ayant des proprié-
tés semblables à celles des compositions précédemment dé-
crites.

Au lieu d'utiliser les 2 % de stéarate d'alumi-
nium comme dans l'exemple 1, on peut former le stéarate
35 d'aluminium in situ par emploi de proportions stoechiomé-
triques de chlorure d'aluminium et de stéarate de sodium

et dans certains cas le stéarate de sodium peut être présent en excès. Le détergent liquide ainsi préparé a de façon semblable des propriétés d'assouplissement des textiles très souhaitables lorsqu'on l'utilise dans le lavage à la main du linge, en particulier de linge contenant des articles en coton.

Comme il ressort de la description précédente et des exemples pratiques, les détergents liquides puissants assouplissants les textiles de l'invention sont stables, uniformes, attirants et fonctionnels. Malgré la présence d'une proportion notable d'agent gélifiant (bentonite) et de savon insoluble dans un milieu liquide, ils ne forment pas de gels indésirables et ils demeurent sous une forme pouvant être versée pendant le stockage. Egalement, malgré un stockage prolongé pendant lequel la bentonite en suspension et le savon insoluble sont en contact intime avec des agents tensio-actifs et des sels minéraux adjuvants de détergence dans un milieu aqueux, il n'y a pas d'agglomération indésirable et l'effet d'assouplissement du linge du produit n'est pas altéré. Malgré la teneur relativement élevée en bentonite de type gonflant (et de savon insoluble), le produit demeure sous une forme liquide et pouvant être versée et conserve ses caractéristiques physiques et chimiques qui lui permettent de se déposer sur le linge et d'agir comme un lubrifiant de ses fibres ce qui favorise l'assouplissement de ce linge. Egalement, comme précédemment mentionné, l'emploi du milieu liquide évite que la bentonite soit désactivée par chauffage excessif, par exemple dans une tour de séchage par pulvérisation.

30 Les détergents liquides de l'invention, en plus de leur utilité comme produits pour le lavage en machine et à la main du linge, conviennent également bien au pré-traitement des portions tachées du linge, et on considère dans ces traitements que la bentonite et le savon insolu-
35 ble contribuent à éliminer les taches et à assouplir la zone tachée (et le produit est ensuite utilisé pour le la-

R E V E N D I C A T I O N S

1.-Détergent liquide puissant assouplissant les textiles comprenant 5 à 20 % de détergent organique synthétique choisi parmi les détergents anioniques, non ioniques et amphotères, et leurs mélanges 5 à 35 % d'un sel
5 adjuvant de détergence ou un mélange de tels adjuvants, 8 à 20 % d'une bentonite gonflante, 0,5 à 10 % de savon métallique insoluble dans l'eau et 40 à 70 % d'eau.

2 - Détergent liquide selon la revendication 1
10 dans lequel le détergent est un détergent anionique, le sel adjuvant de détergence comprend un phosphate et le savon insoluble dans l'eau est un savon d'acide gras supérieur d'un métal choisi parmi l'aluminium, le calcium, le magnésium, le baryum et le zinc.

15 3 - Détergent liquide selon la revendication 2, dans lequel le savon insoluble dans l'eau est un savon d'aluminium.

4 - Détergent liquide selon la revendication 2, comprenant 5 à 15 % d'alkylbenzènesulfonate supérieur de
20 métal alcalin dont l'alkyle supérieur a 12 à 15 atomes de carbone, 1 à 5 % d'alkylpolyéthoxysulfate de métal alcalin dont l'alkyle a 10 à 18 atomes de carbone et le polyéthoxy a 3 à 11 groupes oxyde d'éthylène, 5 à 35 % au total de sels adjuvants de détergence constitués de tripolyphosphate de métal alcalin et de carbonate de métal
25 alcalin, le rapport du tripolyphosphate au carbonate étant dans la gamme de 2/1 à 6/1, 8 à 20 % d'une bentonite gonflante, 0,5 à 10 % de savon insoluble dans l'eau et 40 à 70 % d'eau.

30 5 - Détergent liquide selon la revendication 4 dans lequel le métal alcalin est le sodium.

6 - Détergent liquide selon la revendication 5 dans lequel l'alkylbenzènesulfonate de sodium supérieur est le tridécybenzènesulfonate de sodium linéaire, l'alkylpolyéthoxysulfate de sodium a un alkyle de 12 à 15 ato-
35

mes de carbone et un polyéthoxy de 3 à 7 groupes oxyde d'éthylène et la bentonite gonflante est une bentonite sodique.

7 - Détergent liquide selon la revendication 6
5 comprenant 7 à 11 % de tridécylbenzènesulfonate de sodium linéaire, 1 à 3 % d'alkylpolyéthoxysulfate de sodium dont l'alkyle a 12 à 15 atomes de carbone et le polyéthoxy a environ 3 groupes oxyde d'éthylène, 10 à 17 % de tripoly-
phosphate de sodium contenant moins de 10 % de tripoly-
10 phosphate de type Phase I, 2 à 7 % de carbonate de sodium, 10 à 15 % de bentonite sodique en particules mesurant moins de 44 μ m, 1 à 5 % de savon d'aluminium et 50 à 70 % d'eau.

8 - Détergent liquide selon la revendication 7,
15 comprenant environ 9 % de tridécylbenzènesulfonate de sodium linéaire, environ 2 % d'alkylpolyéthoxysulfate de sodium dont l'alkyle a 12 à 15 atomes de carbone et le polyéthoxy a 3 groupes oxyde d'éthylène, environ 11 % de tri-
polyphosphate de sodium, environ 4 % de carbonate de so-
20 dium, environ 12 % de bentonite Wyoming, environ 2 % de stéarate d'aluminium qui est un mélange de distéarate et de tristéarate et environ 60 % d'eau.

BRUXELLES, le 13 DEC 1983

E. Pon

*belgate - Palmolive
company*

P. Pon BUREAU VANDER HAEGHEN

[Signature]