

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
29 juin 2017 (29.06.2017)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2017/109399 A1

- (51) Classification internationale des brevets :
C11D 3/395 (2006.01) C11D 11/00 (2006.01)
C11D 3/42 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2016/053593
- (22) Date de dépôt international :
21 décembre 2016 (21.12.2016)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
1562896 21 décembre 2015 (21.12.2015) FR
- (71) Déposant : EUROTAB [FR/FR]; ZAC des Peyrardes,
42170 St Just St Rambert (FR).
- (72) Inventeurs : OMONT-MANTEGHETTI, Marion; 4 im-
passe de Peyrieux, 42170 Saint Just Saint Rambert (FR).
BROSSE, Jacques; 282 route des Bruyères, 42320 La
Grand Croix (FR). REYMOND, Maelle; 39 rue de l'asaret,
42800 Rive de Gier (FR).
- (74) Mandataire : REGIMBEAU; Regimbeau, 139 rue Ven-
dôme, 69477 Lyon Cedex 06 (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,

AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN,
KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA,
MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG,
NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS,
RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY,
TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN,
ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,
TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))



WO 2017/109399 A1

(54) Title : CHLORINATED SOLID BLEACHING COMPOSITION WHICH PROTECTS THE FIBRE

(54) Titre : COMPOSITION SOLIDE CHLOREE BLANCHISSANTE PROTEGEANT LA FIBRE

(57) Abstract : The present invention relates to a solid bleaching composition comprising at least one chlorinated bleaching and de-
tergent agent selected among the dichloroisocyanurates and at least one optical brightener, characterised in that the pH of said com-
position is between 5 and 9, and in that the dissolution time of said composition in an aqueous solution is between 30 seconds and
20 minutes. The present invention likewise relates to the use of such a composition for bleaching a fabric, while protecting the textile
fibres, as well as disinfecting and washing same.

(57) Abrégé : La présente invention a pour objet une composition solide blanchissante comprenant au moins un agent chloré de
blanchiment et détergence choisi parmi les dichloroisocyanurates et au moins un azurant optique, caractérisée en ce le pH de ladite
composition est compris entre 5 et 9, et en ce que le temps de dissolution en solution aqueuse de ladite composition est compris
entre 30 secondes et 20 minutes. La présente invention a également pour objet l'utilisation d'une telle composition pour le blanchi-
ment d'un textile, tout en assurant la protection des fibres textiles, leur désinfection et leur lavage.

COMPOSITION SOLIDE CHLOREE BLANCHISSANTE PROTEGEANT LA FIBRE

La présente invention a pour objet une composition solide blanchissante pour le lavage, la désinfection et le blanchiment du linge tout en protégeant les fibres textiles.

5

Dans le domaine du linge, les tablettes chlorées sont très souvent utilisées dans le but de désinfecter, elles sont cependant moins souvent utilisées pour le blanchiment du linge contrairement à l'eau de Javel.

L'action désinfectante et blanchissante des compositions chlorées utilisées dépend des éléments chimiques présents en solution. En particulier, le pouvoir désinfectant et le pouvoir blanchissant d'un produit chloré est lié à la quantité d'acide hypochloreux et d'hypochlorite de sodium présent en solution. La quantité d'acide hypochloreux est d'autant plus importante que le pH de la solution est bas et acide, et l'hypochlorite de sodium est d'autant plus présent que le pH de la solution est haut et basique. Ceci est démontré par le diagramme E-pH du chlore fourni à la Figure 1.

Les produits à base de dichloroisocyanurate de sodium (DCCNA) ont un pH généralement autour de 6, mis en solution. Le dichloroisocyanurate de sodium réagit alors avec l'eau pour former de l'acide hypochloreux. De tels produits ont donc un fort pouvoir désinfectant.

Les solutions d'eau de Javel ont un pH compris entre 9.5 et 12, et contiennent une grande quantité d'hypochlorite de sodium et une quantité limitée d'acide hypochloreux, elles ont donc un fort pouvoir blanchissant.

Pour une même quantité de chlore actif, les produits à base de dichloroisocyanurate de sodium auront un meilleur pouvoir désinfectant, et l'eau de Javel un meilleur pouvoir blanchissant. De ce fait, les compositions chlorées comprenant du dichloroisocyanurate de sodium sont très peu utilisées dans le domaine du blanchiment du linge.

Ainsi, dans le domaine des produits chlorés pour le blanchiment du linge, les produits les plus couramment utilisés dans l'art antérieurs sont des produits liquides à base d'hypochlorite de sodium, c'est-à-dire d'eau de Javel.

Cependant, la stabilité au stockage et à l'utilisation de ces produits est encore à améliorer. En effet, les ions hypochlorites sont dégradés par les rayons UV solaires et la chaleur. En mauvaises conditions de stockage, l'eau de Javel peut donc très vite perdre de son efficacité, et de sa stabilité. Pour cela les produits de l'art antérieur utilisent des

30

contenants spécifiques, des additifs supplémentaires. On retrouve par exemple, l'utilisation d'opacifiants stables au chlore tel qu'un latex pour diminuer l'impact des UV (**EP 1 865 051 et US 3,663,442**), de anti-radicaux libres (**WO 99/15616**), ou d'une source de bromure (**US 6,015,782**).

5 En outre, il est connu que l'eau de Javel endommage les fibres textiles au lavage et attaque les couleurs, comme la majorité des compositions chlorées connues. Sans vouloir se lier à une quelconque théorie, l'endommagement des fibres textiles peut être dû à la source de chlore en elle-même qui peut être trop agressive, à une quantité de chlore libérée de manière localisée et/ou en trop grande quantité. Cette usure peut également être liée au
10 pH fortement basique des compositions de blanchiment.

 Dans la demande de brevet **US 4,741,858**, il est décrit une composition granulaire blanchissante à base d'hypochlorite de lithium. Afin de rendre cette composition plus stable vis-à-vis de certains composants, et pour les tissus lors du lavage, la solution proposée est d'enrober les granules d'hypochlorite de lithium afin de libérer petit à petit le
15 chlore et ainsi minimiser les dommages sur les tissus.

 Dans la demande de brevet **CA 2 341 188**, il est décrit une composition blanchissante liquide à base d'hypochlorite. Afin de limiter les dommages sur les tissus il est ajouté à la composition du borate et/ou de l'acide borique (composé répro-toxique), combiné à un surfactant. Afin d'améliorer le blanchiment du linge, les produits de l'art
20 antérieur utilise parfois des nanoparticules optiquement fonctionnelles, tels que des azurants optiques ou des colorants de type bleu d'outremer. Cependant, l'utilisation d'un dispersant est souvent préconisé dans de tels produits, notamment dans les compositions liquides, car les colorants et les azurants auraient tendances à précipiter. Sans ajout de dispersant, la concentration en nanoparticules optiquement fonctionnelles ne serait pas
25 homogène lors de l'utilisation de la composition de blanchiment.

 Le brevet **FR 1 453 213** décrit notamment une composition chlorée comprenant un azurant optique et du tripolyphosphate de sodium pour sa stabilité ; le pH de la solution doit être compris entre 9 et 11. L'utilisation pour le linge du tripolyphosphate de sodium est à ce jour interdit en Europe.

30 De même, le brevet **GB 955,896** décrit des compositions chlorées dans des sachets hydrosolubles comprenant notamment un azurant optique et du tripolyphosphate de sodium, pouvant amener ainsi à un pH fortement basique. Ce document ne décrit donc pas de compositions blanchissante et détergente ayant un pH compris entre 5 et 9.

Le brevet **US 3,346,502** décrit des compositions blanchissantes sous forme de poudre comprenant notamment un agent chloré, un pigment (l'ultramarine blue) et un azurant optique stable. L'activité blanchissante de ces compositions est en grande partie due à la présence du pigment bleu outre-mer. De plus, les compositions décrites peuvent
5 comprendre du tripolyphosphate de sodium interdit en Europe et pouvant engendrer un pH fortement basique. Ce document ne décrit pas de compositions blanchissante et détergente ayant un pH compris entre 5 et 9.

Le brevet **CA 738359** porte sur l'amélioration des compositions blanchissantes et décrit une composition comprenant du dichloroisocyanurate, du bleu outre-mer, un azurant
10 optique et un matériau fortement alcalin. Ce document ne décrit pas de compositions blanchissante et détergente se dissolvant en solution aqueuse en un temps compris entre 30 secondes à 20 minutes.

Dans la demande de brevet **US 6,204,235**, l'azurant optique est micro-encapsulé pour lui assurer une certaine stabilité dans le temps, dans une solution chlorée.

De même, le brevet **US 3,706,670** décrit des compositions blanchissantes comprenant notamment du dichloroisocyanurate de potassium, un azurant optique et un agent réducteur oxydable en solution aqueuse afin d'éviter l'endommagement de l'azurant
15 optique par l'agent chloré. Ce document ne décrit pas de composition blanchissante et détergente se dissolvant en solution aqueuse en un temps compris entre 30 secondes à 20
20 minutes.

Très peu de compositions chlorées de l'art antérieur permettent autant la désinfection du linge que le blanchiment. En outre, la plupart des compositions concernées se trouvent sous forme de tablette multicouches permettant de séparer dans différentes
25 couches, les produits incompatibles entre eux. Par exemple, ces compositions comprennent une couche comprenant la source de chlore et une autre couche comprenant les ingrédients fonctionnels non compatibles avec le chlore, tel que les enzymes ou le parfum (**US 8,481,471, EP 0 481 547, WO 2013/084072 et EP 1 352 949**).

30 La présente invention porte sur une composition chlorée solide blanchissante comprenant au moins un agent chloré de blanchiment et détergence choisi parmi les dichloroisocyanurates et au moins un azurant optique, caractérisée en ce que le pH de ladite composition est compris entre 5 et 9, et en ce que le temps de dissolution en solution

aqueuse de ladite composition est compris entre 30 secondes et 20 minutes.

La présente invention permet d'obtenir les propriétés blanchissantes de l'eau de Javel tout en assurant la protection des fibres textiles. Notamment, l'invention permet de mieux préserver les fibres et les couleurs des tissus lors du processus de blanchiment du linge, même après de multiples lavages, contrairement à l'eau de Javel qui par son pH trop élevé et sa forme liquide (dissolution instantané), endommage fortement les tissus et les couleurs.

La présente invention permet également d'obtenir une composition chlorée permettant autant la désinfection du linge que son blanchiment. La composition selon l'invention présente notamment une bonne efficacité de lavage sur les tâches oxydables.

La présente invention permet en outre l'utilisation d'azurant optique sans qu'il soit nécessaire de le séparer de l'agent chloré et sans qu'il soit dégradé par le chlore au stockage ou lors de son utilisation. Par ailleurs, de par le format solide de la composition, la quantité d'azurant est homogène pour chaque lavage sans avoir à ajouter de dispersant ou autre additif permettant de maintenir une dispersion homogène dans le produit.

La présente invention permet ainsi de préparer une composition chlorée blanchissante qui comprend au moins une couche/un mélange comprenant à la fois un agent chloré et un azurant optique sans qu'une séparation de ces composés ne soit nécessaire. La présente invention aura donc pour avantage de permettre la préparation d'une composition chlorée blanchissante à l'aide d'un procédé de préparation simple, avec un nombre d'étape et un nombre de constituants réduits et ne nécessitant pas de séparation des différents constituants.

La composition solide selon la présente invention permet en outre une libération homogène et contrôlée du chlore dans la solution de lavage, permettant ainsi d'éviter l'agression des fibres textiles par relargage d'une grande quantité de chlore de manière localisée.

La composition selon la présente invention permet ainsi de proposer une solution aux différents inconvénients rencontrés dans l'art antérieur.

Les inventeurs ont découvert de manière surprenante que l'utilisation d'un agent chloré de blanchiment et détergence choisi parmi les dichloroisocyanurates et d'au moins un azurant optique dans une composition chlorée solide blanchissante ayant un pH compris entre 5 et 9 permet d'obtenir les propriétés blanchissantes de l'eau de Javel tout en assurant

la protection des fibres textiles et la désinfection du linge.

Les inventeurs ont notamment noté que lorsqu'une composition comprenant au moins un agent chloré de blanchiment et détergence choisi parmi les dichloroisocyanurates et au moins un azurant optique est à un pH trop acide, c'est-à-dire inférieur à 5, une interaction indésirable se crée entre l'agent chloré et l'azurant optique au sein de la composition, ce qui induit une synergie négative et donc diminue l'efficacité du chlore sur les tâches oxydables ainsi que l'efficacité de l'azurant optique sur le blanchiment ; en outre, un pH trop élevé, c'est-à-dire supérieur à 9 amplifie l'usure des tissus lors du lavage. Le pH de la composition selon l'invention permet d'équilibrer la teneur en hypochlorite de sodium et acide hypochloreux dans la solution de lavage, tout en évitant ces désagréments.

Les inventeurs ont également découvert que lorsqu'une certaine quantité de chlore est libérée rapidement de manière localisée et/ou en trop grande quantité dans le linge, l'usure des tissus augmente considérablement.

Ainsi, la présente invention a principalement pour objet une composition solide blanchissante comprenant au moins un agent chloré de blanchiment et détergence choisi parmi les dichloroisocyanurates et au moins un azurant optique, caractérisée en ce que le pH de ladite composition est compris entre 5 et 9, et en ce que le temps de dissolution en solution aqueuse de ladite composition est compris entre 30 secondes et 20 minutes.

Le pH de ladite composition est avantageusement compris entre 6 et 8,5, en particulier entre 6,5 et 8, plus particulièrement 7,5.

Par abus de langage, on parlera ici de pH de la composition solide au lieu de pH de la solution obtenue par dissolution de la composition solide à 10% massique dans une solution aqueuse.

Le pH de la composition selon l'invention peut se mesurer à l'aide d'un pH-mètre après dissolution de la composition solide dans une solution aqueuse à 10% massique. Il peut également être mesuré par toutes autres méthodes connues de l'homme du métier.

La composition selon l'invention est alors formulée pour atteindre, après dissolution à 10 % massique dans une solution aqueuse, un pH compris entre 5 et 9, avantageusement compris entre 6 et 8,5, en particulier entre 6,5 et 8, plus particulièrement 7,5.

De préférence, le temps de dissolution de la composition solide blanchissante est compris entre 3 et 15 minutes, notamment entre 5 et 15 minutes.

Le temps de dissolution est le temps que met la composition solide à se dissoudre complètement une fois introduite dans la solution de lavage. Le temps de dissolution est en particulier mesuré dans de l'eau à $30 \pm 1^\circ\text{C}$ et sous agitation à une vitesse entre 150 et 250 tr/min. Cette méthode est applicable à la mesure du temps de dissolution de pastilles ou de
5 poudres pour le lave-linge.

La composition selon l'invention est alors également formulée pour se dissoudre dans une solution de lavage en un temps compris entre 30 secondes et 20 minutes, plus particulièrement entre 3 et 15 minutes, notamment entre 5 et 15 minutes.

De manière avantageuse, l'agent chloré de blanchiment et détergence et l'azurant
10 optique ne sont pas séparés dans la composition selon l'invention. La composition selon l'invention comprend ainsi au moins un mélange homogène comprenant l'agent chloré de blanchiment et détergence et l'azurant optique.

La composition solide selon l'invention peut être considérée comme physiquement stable, c'est-à-dire qu'elle ne subit aucune modification visuelle (telle que par exemple
15 apparition de pustules, lamélisation, changement de couleur, mottage) ou de la tenue (telle que par exemple ramollissement, effritement, délitement en plus de 30 minutes) lorsqu'elle est exposée à des conditions stressantes telles qu'à une température de 38°C et une humidité relative de 70% pendant 4 semaines.

La composition solide selon l'invention peut également être considérée comme
20 chimiquement stable, c'est-à-dire qu'elle ne subit pas plus de 15% en poids de perte de chlore actif, par rapport au poids total de chlore actif initial (mesurée par dosage iodométrique avec du thiosulfate), que ses constituants, notamment l'azurant optique, ne sont pas dégradés ou oxydés par l'agent chloré, et qu'aucune baisse trop importante des performances (telles que par exemple blanchiment, résultats de lavage) n'est observée,
25 lorsque la composition est exposée à des conditions stressantes telles qu'à une température de 38°C et une humidité relative de 70% pendant 4 semaines.

Par « agent chloré de blanchiment et détergence » on entend, au sens de la présente invention, un agent chloré permettant de libérer du chlore dans une solution de lavage et qui, lorsqu'il est dissout dans la solution de lavage, a une action lavante et blanchissante du
30 linge. Par action lavante ou détergente, on entend l'action d'éliminer les salissures et/ou les bactéries présentes sur le linge. Par action blanchissante, on entend l'action de lutter contre le ternissement des couleurs claires, notamment du blanc, afin de redonner au linge sa couleur d'origine sans la détériorer.

Par « linge » on entend, au sens de la présente invention, l'ensemble des objets de tissu à usage domestique ou vestimentaire. Par exemple, on entend par « linge » : les vêtements, les rideaux, les draps, les nappes, le linge de lit, les serviettes de toilettes, les sacs de couchage, les tentes, les tapisseries, les tapis.

5 L'agent chloré de blanchiment et détergence est plus particulièrement choisi parmi le dichloroisocyanurate de sodium, le dichloroisocyanurate de potassium, ou leur mélange, de préférence le dichloroisocyanurate de sodium.

Les dichloroisocyanurates de sodium et de potassium peuvent être anhydres ou dihydratés.

10 Les dichloroisocyanurates de sodium et de potassium peuvent être sous forme amorphe ou cristalline.

En solution aqueuse, les dichloroisocyanurates s'hydrolysent pour former l'acide isocyanurique, de l'acide hypochloreux (HClO) et les sels correspondants, tels que l'hypochlorite de sodium (NaClO). Le degré d'hydrolyse et la teneur en ion hypochlorite
15 dépendent du pH.

De manière préférée, dans la composition selon l'invention, l'agent chloré de blanchiment et détergence est l'unique source de chlore.

Dans un mode de réalisation particulier de l'invention, l'agent chloré de blanchiment et détergence n'est pas séparé des autres composés de la composition selon
20 l'invention. Un avantage particulier de la présente invention est donc de pouvoir obtenir une composition de blanchiment efficace, stable physiquement et chimiquement sans que la séparation de l'agent chloré des autres composés soit nécessaire.

Avantageusement, la composition solide selon l'invention comprend au moins 5 % en poids d'agent chloré de blanchiment et détergence, en particulier entre 5 % et 99,9 %, par rapport au poids total de la composition.
25

La teneur en agent chloré de blanchiment et détergence sera adaptée en fonction de la quantité de chlore à libérer dans un bain de lavage. Il est connu de l'homme du métier que la quantité de chlore à libérer doit être contrôlée en fonction du volume du bain de lavage. Ainsi, pour un volume de bain de lavage donné, la teneur en agent chloré sera
30 adaptée en fonction de la masse de la composition solide selon l'invention. La quantité de chlore à libérer dans le bain de lavage est généralement comprise entre 0,02 % et 5 % en poids par rapport à 1 litre de bain de lavage. Ainsi, à titre d'exemple et de manière non limitative, pour un volume de bain de lavage de 15 L et une composition solide selon

l'invention ayant une masse comprise entre 2 g et 30 g, la teneur en agent chloré de blanchiment et détergence est comprise entre 50 % et 99,9 % en poids, par rapport au poids total de la composition. De même, pour un volume de bain de lavage de 15 L et une composition solide selon l'invention ayant une masse comprise entre 31 g et 50 g, la teneur
5 en agent chloré de blanchiment et détergence est comprise entre 25 % et 50 % en poids, par rapport au poids total de la composition. Plus particulièrement, toujours à titre d'exemple, pour un volume de bain de lavage de 15 L et une composition solide selon l'invention de 2 g, la teneur en agent chloré de blanchiment et détergence est comprise entre 80 % et 99,9 % en poids, par rapport au poids total de la composition. De même, pour un volume de
10 bain de lavage de 15 L et une composition solide selon l'invention de 5 g, la teneur en agent chloré de blanchiment et détergence est comprise entre 60 % et 99,9 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

Au sens de la présente invention, on entend par « azurant optique » un composé qui
15 absorbe les rayonnements électromagnétiques ultraviolets entre 300 nm et 400 nm de longueur d'onde et réémet ensuite cette énergie par fluorescence dans le visible entre 400 nm et 500 nm, soit les longueurs d'onde entre le bleu-violet et le bleu-vert avec un maximum dans le bleu. L'azurant optique, lorsqu'il est appliqué sur un matériau, permet donc de compléter la gamme de lumière visible et de donner ainsi au matériau un effet de
20 blancheur.

Dans le cadre de la présente invention, l'azurant optique est dispersé de manière homogène dans la composition selon l'invention. En outre, l'azurant optique n'est pas dégradé par le chlore lors du stockage ou de l'utilisation de la composition selon l'invention.

25 L'azurant optique peut en particulier être choisi parmi les dérivés de l'acide disulfonique, les dérivés du Bis-(triazinylamino)-stilbène, les dérivés de l'acide flavonique, les dérivés du naphthalimide, les dérivés du pyrène, les dérivés du diaminostilbène (DAS), mono ou polysulfonated 4-4' distyryl-biphenyl (DSBP), le 4,4'-bis-(4-chloro-2-sulfostyryl) diphényle, le 4,4'-Bis(2-sulfostyryl)biphényle de sodium, l'umbelliférone de méthyle, la
30 coumarine, la dihydroquinolinone, la 1,3-diaryl-pyrazoline, le benzoxazole, le benzimidazole, le benzisoxazole.

Avantageusement, la composition solide selon l'invention comprend de 0,01 % à 10 % en poids d'un ou plusieurs azurants optiques, par rapport au poids total de la composition.

De même que pour l'agent chloré de blanchiment et détergence, la teneur en azurant
5 optique sera adaptée en fonction de la quantité à libérer dans le bain de lavage. La quantité
d'azurant optique à libérer dans le bain de lavage est généralement comprise entre 0,0005
% et 0,1 % en poids par rapport à 1 litre de bain de lavage. Ainsi, à titre d'exemple et de
manière non limitative, pour un volume de bain de lavage de 15 L et une composition
10 solide selon l'invention ayant une masse comprise entre 2 g et 30 g, la teneur en azurant
optique sera comprise entre 0,01 % et 10 % en poids, par rapport au poids total de la
composition. De même, pour un volume de bain de lavage de 15 L et une composition
solide selon l'invention ayant une masse comprise entre 31 g et 50 g la teneur en azurant
optique sera comprise entre 0,05 % et 5 % en poids, par rapport au poids total de la
composition.

15

De manière préférée, la composition selon l'invention comprend au moins un agent
permettant d'agir sur la dissolution de la composition, tel qu'un agent effervescent, un
agent de désintégration, un agent d'éclatement ou leur mélange.

Au sens de la présente invention, on entend par « agent effervescent », un composé
20 capable de libérer du gaz lorsqu'il est mis en contact avec de l'eau ou un autre liquide.
L'agent effervescent permet plus particulièrement à la composition de se fragmenter et/ou
se dissoudre rapidement dans l'eau ou un autre liquide, notamment dans une solution de
lavage. L'agent effervescent peut être en particulier choisi parmi les acides organique,
leurs anhydrides ou leurs sels (tels que l'acide adipique, l'acide citrique, l'acide malique,
25 l'acide tartrique, l'acide malonique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide succinique
et leurs mélanges), les carbonates ou bicarbonates (tels que le carbonate ou bicarbonate de
sodium, carbonate ou bicarbonate de potassium, carbonate ou bicarbonate de calcium,
carbonate ou bicarbonate de magnésium et leur mélange), et un mélange de ceux-ci.
Avantageusement, l'agent effervescent est un bicarbonate, en particulier le bicarbonate de
30 sodium. Plus avantageusement, l'agent effervescent est un mélange de bicarbonate de
sodium et d'un acide organique, notamment l'acide adipique ou l'acide citrique. De
manière préférée, l'agent effervescent est un couple bicarbonate de sodium/acide adipique.

Au sens de la présente invention, on entend par « agent de désintégration », un composé solide soluble dans une solution aqueuse et se dissolvant rapidement en solution aqueuse, qui permet d'améliorer la perméabilité d'une composition solide lorsqu'elle est mise en contact avec une solution aqueuse. L'agent de désintégration peut en particulier

5 être choisi parmi l'acide alginique, la carboxyméthylcellulose calcique, la carboxyméthylcellulose sodique, le dioxyde de silicium colloïdal, croscarmellose sodique, la crospovidone, la gomme guar, le silicate de magnésium et d'aluminium, la méthylcellulose, la cellulose microcristalline, polyacrilin potassium, la cellulose en poudre, l'amidon pré-gélatinisé, l'alginate de sodium, l'amidon, le carboxyméthylamidon, l'amidon

10 de maïs, l'amidon de pomme de terre, glycolate d'amidon sodique, le carbonate de calcium, la carboxyméthylcellulose réticulée, l'hydroxypropylcellulose faiblement substituée, la carmellose, la carmellose sodique, la carmellose calcique, la géllose, la caroube, karaya, pectine, la gomme adragante, la bentonite, la résine échangeuse de cations, la polyvinylpyrrolidone, la polyvinylpyrrolidone réticulée, les alginates, la polacrilline de

15 potassium, la pulpe d'agrumes, le laurylsulfate de sodium, et leurs mélanges.

Au sens de la présente invention, on entend par « agent d'éclatement », un composé permettant d'augmenter la vitesse de délitement et/ou de dissolution d'une composition solide par gonflement, déformation plastique, effet de mèche, lorsqu'il entre en contact avec l'eau ou un autre liquide. L'agent d'éclatement peut en particulier être choisi parmi

20 les amidons, modifiés ou non, les dérivés d'amidon, les celluloses, modifiées ou non, les dérivés de cellulose, les polyacrylates réticulés, les polyvinylpyrrolidones réticulés, les polysaccharides, les alginates tels que l'acide alginique et l'alginate de sodium, les dérivés de silicate d'aluminium, la silice et/ou les gommés et dérivés, et leurs mélanges.

Avantageusement, la composition selon l'invention comprend entre 0% et 70 % en

25 poids, de préférence entre 0,01 % et 70 % d'au moins un agent permettant d'agir sur la dissolution de la composition, tel qu'un agent effervescent, un agent de désintégration, un agent d'éclatement ou leurs mélanges, par rapport au poids total de la composition.

Il est connu de l'homme du métier que la quantité d'agent(s) permettant d'agir sur la dissolution de la composition est adaptée en fonction du temps de dissolution à obtenir,

30 du volume total du bain de lavage et de la quantité d'agent chloré et d'azurant optique présents dans la composition. Ainsi, à titre d'exemple et de manière non limitative, pour un volume de bain de lavage de 15 L et une composition solide selon l'invention ayant une masse comprise entre 2 g et 30 g, la teneur en agent(s) permettant d'agir sur la dissolution

de la composition sera comprise entre 0 % à 40 % en poids, de préférence 0,01 % et 40 % par rapport au poids total de la composition. De même, pour un volume de bain de lavage de 15 L et une composition solide selon l'invention ayant une masse comprise entre 31 g et 50 g, la teneur en agent(s) permettant d'agir sur la dissolution de la composition sera
5 comprise entre 40 % et 70 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

De manière préférée, l'agent permettant d'agir sur la dissolution est au moins un agent effervescent et au moins un agent de désintégration, en particulier un couple d'agents effervescents et un agent de désintégration. Dans ce cadre, l'agent de désintégration pourra être plus particulièrement la croscarmellose de sodium et l'agent effervescent sera en
10 particulier choisi parmi les carbonates et bicarbonates, notamment le bicarbonate de sodium, l'acide citrique et l'acide adipique, et leurs mélanges ou un couple bicarbonate de sodium/acide adipique et bicarbonate de sodium/acide citrique. Plus avantageusement, l'agent permettant d'agir sur la dissolution est un mélange de bicarbonate de sodium et d'un acide organique, notamment l'acide adipique ou l'acide citrique. De manière préférée,
15 l'agent permettant d'agir sur la dissolution est un couple bicarbonate de sodium/acide adipique ou bicarbonate de sodium/acide citrique.

Dans le cadre de la présente invention, la nature et la teneur de l'agent effervescent ou du couple d'agents effervescents permettent également d'atteindre, après dissolution à 10 % massique dans une solution aqueuse, un pH compris entre 5 et 9, avantageusement
20 compris entre 6 et 8,5, en particulier entre 6,5 et 8, plus particulièrement 7,5. Ainsi, lorsque le couple d'agent effervescent est un couple bicarbonate de sodium/acide adipique ou bicarbonate de sodium/acide citrique, le ratio bicarbonate de sodium/acide est adapté pour obtenir le pH visé. Ce ratio sera plus particulièrement compris entre 95:5 et 40:60, en particulier entre 95:5 et 50:50, plus particulièrement entre 95:5 et 70:30, avantageusement
25 entre 95:5 et 80:20, plus avantageusement entre 95:5 et 90:10.

La composition solide selon l'invention peut également comprendre au moins un additif supplémentaire, tel qu'une charge inerte, un tensioactif, un régulateur de pH, une enzyme, un agent anti-mousse, un agent liant, un parfum ou un colorant. Ces additifs
30 complémentaires sont par exemple tels que définis dans la demande de brevet EP 1 352 949.

Lorsqu'un tensioactif est ajouté à la composition solide, celui-ci sera avantageusement anionique.

La composition selon l'invention comprend moins de 15% en poids, de préférence moins de 10% en poids, d'un additif supplémentaire, par rapport au poids total de la composition. Ainsi, la composition selon l'invention a pour avantage d'être particulièrement simple, c'est-à-dire qu'elle comprend avantageusement moins de sept
5 constituants, de préférence moins de six constituants, en particulier moins de cinq constituants.

De manière préférée, la composition solide blanchissante telle que décrite ci-dessus comprend, en poids par rapport au poids total de la composition :

- 10 - entre 5 % et 99,9 % d'un agent chloré de blanchiment et détergence choisi parmi les dichloroisocyanurates,
- de 0,01 % à 10 % d'au moins un azurant optique,
- entre 0 % et 70 %, d'au moins un agent permettant d'agir sur la dissolution de la composition, tel qu'un agent effervescent, un agent de désintégration, un
15 agent d'éclatement ou leurs mélanges,
- entre 0 % et 0,30 % de parfum; et
- moins de 15 % d'un autre additif supplémentaire.

En particulier, lorsque le bain de lavage a un volume de 15 L et la composition
20 solide blanchissante telle que décrite ci-dessus a un poids compris entre 2 g et 30 g, elle comprend, en poids par rapport au poids total de la composition:

- entre 50 % et 99.9 % d'un agent chloré de blanchiment et détergence choisi parmi les dichloroisocyanurates,
- entre 0,1 % et 10 % d'au moins un azurant optique,
- 25 - entre 0 % et 40 % d'au moins un agent permettant d'agir sur la dissolution de la composition, tel qu'un agent effervescent, un agent de désintégration, un agent d'éclatement ou leurs mélanges,
- entre 0 % et 0,30 % de parfum ; et
- moins de 10 % d'un autre additif supplémentaire.

30

En particulier, lorsque le bain de lavage a un volume de 15 L et la composition solide blanchissante telle que décrite ci-dessus a un poids compris entre 31 g et 50 g, elle comprend, en poids par rapport au poids total de la composition:

- entre 25 % et 50% d'un agent chloré de blanchiment et détergence choisi parmi les dichloroisocyanurates,
- entre 0,05 % et 5 % d'au moins un azurant optique,
- entre 40 % et 70 % d'au moins un agent permettant d'agir sur la dissolution de la composition, tel qu'un agent effervescent, un agent de désintégration, un agent d'éclatement ou leurs mélanges,
- entre 0 % et 0,30 % de parfum ; et
- moins de 10 % d'un autre additif supplémentaire.

10 En particulier, la composition selon l'invention est dépourvue de tripolyphosphate de sodium.

Dans le cadre de la présente invention, la composition solide blanchissante peut se présenter sous la forme de granulés, de poudre ou d'une tablette solide.

15 Lorsque la composition selon l'invention est sous forme de poudre ou de granulés, sa dissolution peut notamment être retardée en incorporant la composition dans un sachet hydrosoluble (pouch) ou en incorporant dans la composition. Par « sachet hydrosoluble » ou « pouch » on entend, au sens de la présente invention, un sachet adapté pour comprendre de la poudre et se dissoudre de manière contrôlée dans une solution aqueuse.

20 De préférence, la composition solide blanchissante se présente sous la forme d'une tablette solide.

Par « tablette solide », on entend, au sens de la présente invention, une composition compactée constituée d'un ensemble de particules groupées de manière compacte de façon à pouvoir être manipulée sans se désagréger.

25 Lorsque la composition selon l'invention se trouve sous forme de tablette solide, il est possible de jouer sur le temps de dissolution, par exemple en modifiant la teneur en effervescent, notamment en modifiant le ratio du couple effervescent, en modifiant le taux d'agent de désintégration et/ou d'éclatement, en appliquant une force de compression plus ou moins élevée lors de la mise en œuvre, en ajoutant un tensio-actif pour ralentir la dissolution, en changeant la forme ou le poids de la tablette.

30 La tablette d'une composition chlorée selon l'invention peut être constituée d'une couche ou d'un empilement de plusieurs couches qui sont superposées les unes sur les

autres, formant ainsi un bloc uniforme et compact. Les couches peuvent être de compositions semblables ou différentes, voire de couleurs semblables ou différentes.

Dans le cadre de la présente invention, la tablette selon l'invention comprend de préférence au moins une couche comprenant à la fois l'agent chloré et l'azurant optique.

5 Lorsqu'un agent permettant d'agir sur la dissolution de la composition est présent dans la composition, la tablette selon l'invention comprend de préférence au moins une couche comprenant à la fois l'agent chloré, l'azurant optique, et l'agent permettant d'agir sur la dissolution de la composition. De préférence, la tablette selon l'invention est constituée d'une seule couche.

10 La tablette peut avoir une forme cylindrique avec une section ayant une forme quelconque telle qu'une forme circulaire, ovale, octogonale, ou parallélépipédique. Lorsque la section de la composition compactée est parallélépipédique, typiquement carrée ou rectangulaire, les coins de la composition compactée peuvent être courbes de manière à ce qu'ils soient moins cassants. Chaque couche a la même section de sorte que
15 l'empilement qu'elles forment ensemble soit uniforme. La composition compactée peut également avoir toute autre forme géométrique (étoile, losange par exemple).

La tablette a une masse comprise entre 1 g et 250 g, avantageusement comprise entre 1 g et 100 g, plus avantageusement comprise entre 2 g et 50 g et notamment comprise entre 2 g et 20 g.

20 La tablette présente une résistance mécanique comprise entre 10 N et 5000 N, avantageusement entre 30 N et 3000 N, de manière davantage préférée entre 50 N et 1500 N.

La composition chlorée selon l'invention, compactée sous forme de tablette, peut en particulier être fabriquée selon le procédé de préparation suivant :

- 25 a) mélanger les différents composants de façon homogène, dont au moins un agent chloré de blanchiment et détergence, au moins un azurant optique, pour former une composition;
- b) Pré-compacter la composition, en particulier par compression directe, par exemple sur des presses rotatives ;
- 30 c) éventuellement, introduire sur la première couche obtenue à l'étape b) une composition telle qu'obtenue à l'étape a) pour former une deuxième couche puis pré-compacter la nouvelle composition comme effectué à l'étape b) ;

d) éventuellement renouveler l'étape c) autant de fois que de couches nécessaires ;
et

e) compacter la couche obtenue à l'étape b) ou l'ensemble des couches obtenue à l'étape c) ou d), en particulier par compression directe, par exemple sur des presses rotatives, pour obtenir une composition compactée.

Les forces de pré-compaction utilisées sont en particulier comprises entre 5 kN et 200 kN, avantageusement entre 5 kN et 100 kN et plus avantageusement entre 10 kN et 80 kN. La force de compaction utilisée est en particulier comprise entre 20 kN et 1000 kN, avantageusement entre 40 kN et 600 kN et plus avantageusement entre 60 kN et 250 kN.

La composition compactée ainsi obtenue est résistante aux chocs.

La présente invention a également pour objet l'utilisation d'une composition solide blanchissante telle que décrite ci-dessus pour le blanchiment d'un textile.

Notamment, la présente invention porte sur l'utilisation d'une composition solide blanchissante telle que décrite ci-dessus pour le blanchiment d'un textile tout en assurant la protection des fibres textiles.

La présente invention a également pour objet l'utilisation d'une composition solide blanchissante telle que décrite ci-dessus pour le blanchiment d'un textile tout en assurant la désinfection et le lavage, notamment le lavage des tâches oxydables.

Description des Figures

La Figure 1 représente le diagramme E-pH du chlore.

La Figure 2 représente le profil de libération du chlore dans une solution de lavage comprenant de la javel (◆), la composition 3 (■), la composition 4 (▲), la composition 1 (x) et la composition 5...(Ж)

La Figure 3 représente l'influence du pH sur l'efficacité de lavage (◆), de blanchiment (■) et sur l'usure chimique (▲) d'un tissu pour une solution de javel liquide et une solution de dichloroisocyanurate de sodium (DCCNa).

La Figure 4 représente l'influence des compositions testées sur la protection de la fibre d'un tissu.

Les exemples qui suivent visent à illustrer la présente invention.

Exemples

Exemple 1 : Préparation de compositions solides selon l'invention

Les compositions suivantes sont préparées en mélangeant les différents ingrédients cités dans le Tableau 1 ci-dessous:

5

Tableau 1 : composition des mélanges préparés selon l'invention

| Ingrédient | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 8 |
|-----------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|--|
| Agent chloré | DCCNA (64,1%) | DCCNA (64,1%) | DCCNA (64,1%) | DCCNA (64,1%) | DCCNA (64,1%) | DCCNA (64,1%) |
| Azurant optique | Dérivé du distyrylbi-phenyl (0,3%) | Dérivé du distyrylbi-phenyl (0,5%) | Dérivé du distyrylbi-phenyl (0,3%) | Dérivé du distyrylbi-phenyl (0,3%) | Dérivé du distyrylbi-phenyl (0,3%) | Dérivés de la tetrabenzotetraazaporphine (0,3%) |
| Agent effervescent 1 | Bicarbonate de sodium (32,8%) | Bicarbonate de sodium (32,6%) | Bicarbonate de sodium (32,8%) | Bicarbonate de sodium (32,4%) | Bicarbonate de sodium (33,4%) | Bicarbonate de sodium (32,8%) |
| Agent effervescent 2 | Acide adipique (2%) | Acide adipique (2%) | Acide adipique (2%) | Acide adipique (2%) | Acide adipique (2%) | Acide adipique (2%) |
| Agent désintégrants | Croscarmellose de sodium (0,6%) | Croscarmellose de sodium (0,6%) | Croscarmellose de sodium (0,6%) | Croscarmellose de sodium (1%) | Croscarmellose de sodium (0%) | Croscarmellose de sodium (0,6%) |
| Parfum | Premix silice/parfums (0,2%) | Premix silice/parfums (0,2%) | Premix silice/parfums (0,2%) | Premix silice/parfums (0,2%) | Premix silice/parfums (0,2%) | Premix silice/parfums (0,2%) |
| Format | Tablette de 5g | Tablette de 5g | Poudre | Tablette de 5g | Tablette de 5g | Tablette de 5g |
| pH | 7,5 | 7,5 | 7,5 | 7,5 | 7,5 | 7,5 |

Les pourcentages sont exprimés en masse par rapport à la masse totale de la composition

Lorsque la composition solide est sous forme de tablette, les mélanges obtenus sont ensuite comprimés à l'aide d'un outillage cylindrique de diamètre 20mm sur une presse hydraulique à 100MPa.

10

Le pH des compositions solides est mesuré selon la méthode suivante :

Préparation : la composition solide est dissoute dans de l'eau de ville à 20°C, à 10% massique.

5 Appareillage :

- ✓ 1 pH-mètre IMMO LABO 008
- ✓ Solutions étalons (solution tampon) à pH=7 et 4 et/ou 10.
- ✓ Un barreau aimanté, un agitateur magnétique

Mode opératoire :

- 10
- ✓ Etalonner le pH-mètre avec les solutions étalon pH=7 ; pH=4 ; puis pH=10
 - ✓ Faire la mesure de la solution souhaitée
 - ✓ relever la valeur de pH lue à l'écran après stabilisation.

Les valeurs de pH obtenues suite à ces mesures sont les suivantes :

15

| Composition | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 8 |
|--------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| pH | 7,5 | 7,5 | 7,5 | 7,5 | 7,5 | 7,5 |

Exemple 2 : Tests d'efficacité des compositions selon l'invention

Afin de mesurer l'efficacité des compositions selon l'invention, les tests suivants sont effectués :

- 20
- Test de blanchiment ;
 - Test d'usure chimique du tissu ;
 - Test d'efficacité de lavage ;
 - Test de préservation des couleurs ; et
 - Test de dissolution.

25

Ces tests sont effectués sur les 5 compositions citées dans l'exemple 1. Les résultats sont ensuite comparés avec les résultats obtenus pour les 5 compositions de contrôle décrites dans le Tableau 2 suivant :

Tableau 2 : compositions de contrôle

| Ingrédient | 6 | 7 | 9 | 10 |
|-------------------|----------|----------|----------|-----------|
| | | | | |

| | | | | |
|-----------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Agent chloré | Eau de Javel ACE à 3% de chlore actif | DCCNA (64,1%) | DCCNA (64,1 %) | DCCNA (64,1%) |
| Azurant optique | | 0% | Dérivé du distyrylbiphényl (0,3%) | Dérivé du distyrylbiphényl (0,3%) |
| Agent effervescent 1 | | Bicarbonate de sodium (33,1%) | Métasilicate (32,8%) | Bicarbonate de sodium (5,8%) |
| Agent effervescent 2 | | Acide adipique (2%) | Acide adipique (2%) | Acide adipique (29%) |
| Agent désintégrant | | Croscarmellose de sodium (0,6%) | Croscarmellose de sodium (0,6%) | Croscarmellose de sodium (0,6%) |
| Parfum | | Premix silice/parfum (0,2%) | Premix silice/parfum (0,2%) | Premix silice/parfum (0,2%) |
| Format | | Liquide | Tablette de 5g | Tablette de 5g |
| pH | 11-12 | 7,5 | 11 | 3 |

Les pourcentages sont exprimés en masse par rapport à la masse totale de la composition

➤ Conditions des essais de blanchiment et d'usure du tissu :

- Machine à laver : Machine à tambour à chargement frontal Miele Softtronic W5794 de capacité maximale 7kg.
- Cycle utilisé : 30°C.
- Nombre de lavages : 25 lavages avec effet cumulé.
- Dureté de l'eau : 25 ± 2 degrés français.
- Charge de linge : 4,5 kg de torchons en coton.
- Méthode d'introduction : Les produits sont introduits dans le doseur de la machine dès le début du lavage.
- Tissus tests : Deux échantillons (40cm x 30cm) surfilés de coton répondant aux spécifications développées dans les normes ISO 2267 sont introduits dans la machine :
 - nature : coton pur, longueur commerciale minimale : 27 mm
 - armure : toile
 - nombre de fils en chaîne : 25 ± 2 fils au centimètre
 - nombre de fils en trame : 25 ± 2 fils au centimètre

- titre du fil simple : 30 ± 2 tex (tex = poids en g de 1 km de fil)
- torsion : 700 ± 25 tours/m
- poids au mètre carré : 170 ± 10 g

5 ➤ Méthode de mesure : usure chimique-degré de polymérisation

L'usure chimique est due à l'action dégradante de certains produits sur les macromolécules de celluloses des fibres et du tissu au cours du lavage.

La détermination du degré moyen de polymérisation de la cellulose est réalisée par mesure de la viscosité à 25°C d'une solution d'un échantillon de coton soumis à l'essai dans un solvant approprié par rapport à la viscosité du solvant lui-même.

On effectue deux mesures par bande, soit 4 mesures par produit.

Plus la valeur obtenue est haute, moins l'usure du tissu est importante. Plus la valeur obtenue est faible, plus l'usure du tissu est importante.

15 Un écart de 100 points est considéré comme significatif.

➤ Méthode de mesure : Degré de blancheur selon la formule de Ganz (avec UV)

Le degré de blanc (W) et la déviation de teinte (TV) sont calculés selon les équations :

$$W = D \times Y + P \times x + Q \times y + C$$

20 avec :

D, P, Q et C : constantes du spectrophotomètre

Y, x, y : valeurs colorimétriques

$$TV = m \times x + n \times y + k$$

avec :

25 m, n et k : constantes du spectrophotomètre

x et y : valeurs colorimétriques

Si TV est compris entre :

- 0,5 et 0,5 : TD = N ® pas de déviation de teinte
- 0,5 et - 1,5 : TD = R1 ® légère déviation de teinte dans le rouge
- 30 - 1,5 et - 2,5 : TD = R2 ® déviation de teinte visible dans le rouge
- 2,5 et - 3,5 : TD = R3 ® déviation de teinte importante dans le rouge
- 0,5 et 1,5 : TD = G1 ® légère déviation de teinte dans le vert
- 1,5 et 2,5 : TD = G2 ® déviation de teinte visible dans le vert

2,5 et 3,5 : TD = G3 ® déviation de teinte importante dans le vert

Un écart de 10 points est considéré comme significatif.

- 5 ➤ Conditions des essais d'efficacité de lavage sur tâches oxydables :
- Machine à laver : Machine à tambour à chargement frontal Miele Novotronic W980 de capacité maximale 5kg.
 - Cycle utilisé : Lavage : Montée en température : 5 minutes
Palier à 30° C : 30 minutes
- 10 Volume d'eau : 15 litres
Rinçages : Trois : 11, 11, 11 minutes
Volume d'eau : 14 litres
Essorages : Trois : 2, 4, 7 minutes
Durée totale du cycle : 81 minutes
- 15 • Nombre de lavages : Elimination de la salissure et des taches : 3, sans effet cumulé.
- Degré de blanc : 3, avec effet cumulé.
 - Dureté de l'eau : 25 ± 2 degrés français.
 - Charge de linge : 3 kg de torchons en coton.
- Remarque : on utilise des charges préalablement lavées à 60°C avec la lessive ECE non azurée.
- 20
- Méthode d'introduction : Les produits sont introduits dans le doseur de la machine dès le début du lavage.
 - Tissus tests : Par lavage, on introduit, en les épinglant sur des torchons, 2 séries de tissus (coton) suivants :
- 25
- Thé EQUEST
 - Sauce tomate EQUEST
 - Vin rouge EQUEST
 - Myrtille CFT CS15
 - Herbe CFT CS08
- 30
- Salissure additionnelle : 4 échantillons WFK-SBL 2004 par lavage.

➤ Méthode de mesures : Elimination de la salissure et des taches

Les mesures spectrophotométriques (mesures de la quantité de lumière réfléchie par le

tissu) permettent de calculer les pourcentages d'enlèvement de la salissure.

L'élimination de la salissure est exprimée par la formule :

$$C - B$$

$$\text{Elimination en \%} = \frac{\quad}{A - B} \times 100$$

5
$$A - B$$

A = réflectance de l'échantillon blanc témoin

B = réflectance de l'échantillon sali témoin

C = réflectance de l'échantillon sali après lavage

Les réflectances sont déterminées à l'aide de la composante trichromatique verte, sans

10 l'action des azurants optiques.

Nombre de mesures effectuées par échantillon = 2

Nombre d'échantillons par lavage = 2

Nombre de lavages = 3

Soit $2 \times 2 \times 3 = 12$ mesures par salissure et par produit.

15 On admettra, dans les classements ci-après, que deux produits sont significativement différents si l'écart qui les sépare est supérieur ou égal à 2 points.

➤ Conditions des essais sur la préservation des couleurs :

20 • Machine à laver : Machine à tambour à chargement frontal Miele Novotronic W838 de capacité maximale 7kg.

• Cycle utilisé : 30°C.

• Nombre de lavages : 6 lavages avec effet cumulé.

• Dureté de l'eau : 25 ± 2 degrés français.

• Charge de linge : 4,5 kg de torchons en coton.

25 • Méthode d'introduction : Les produits sont introduits dans le doseur de la machine dès le début du lavage.

• Tissus tests : Deux échantillons (40cm x 30cm) surfilés de coton sont introduits dans la machine :

| | |
|------------------|-----------------|
| Tissu 475 | coton rose |
| Tissu 130 | coton violet |
| Tissu 497 | coton |

| | |
|------------------|-----------------|
| | orange |
| Tissu 134 | coton orange |
| Tissu 132 | coton noir |
| Tissu 133 | coton bleu |
| Tissu 476 | coton bleu |
| Tissu 496 | coton bleu |

➤ Méthode de mesure : préservation des couleurs

Les mesures spectrophotométriques (mesures de la quantité de lumière réfléchiée par le tissu) permettent de calculer les pourcentages d'enlèvement de la salissure.

- 5 L'élimination de la salissure est exprimée par la formule :

$$C - B$$

$$\text{Elimination en \%} = \frac{\quad}{A - B} \times 100$$

$$A - B$$

A = réflectance de l'échantillon blanc témoin

- 10 B = réflectance de l'échantillon sali témoin

C = réflectance de l'échantillon sali après lavage

Les réflectances sont déterminées à l'aide de la composante trichromatique verte, avec l'action des azurants optiques.

Nombre de mesures effectuées par échantillon = 4

- 15 Nombre d'échantillons par lavage = 2

Soit $2 \times 4 = 8$ mesures par tissus colorés.

On admettra, dans les classements ci-après, que deux produits sont significativement différents si l'écart qui les sépare est supérieur ou égal à 2 points.

- 20 ➤ Mode opératoire pour la mesure du temps de dissolution :

Cette méthode est applicable à la mesure du temps de dissolution de pastilles ou de poudres pour le lave-linge.

- Principe : La méthode mise en place permet de simuler la dissolution d'une pastille ou d'une poudre dans un tambour de machine à laver, et de suivre en parallèle l'évolution du

- 25 taux de chlore actif libéré dans l'eau.

- Mode opératoire :

- Remplir un bécher avec 1.8L d'eau du robinet à $30 \pm 1^\circ\text{C}$
- Mettre le bécher sur un agitateur magnétique, et placer un barreau aimanté de taille moyenne dans le fond du bécher
- Placer une cage dans le haut du bécher de sorte que la cage soit immergée tout en étant le plus haut possible → seulement pour une tablette
- 5 - Régler la vitesse d'agitation entre 150 et 250 tr/min.
- Placer l'électrode qui suit la libération du chlore actif dans l'eau de manière à ce qu'elle trempe suffisamment pour effectuer la mesure.
- Placer la tablette dans la cage au-dessus du bécher, ou la poudre directement dans l'eau, tout en déclenchant le chronomètre
- 10 - Observer la fonte de la pastille dans la cage et/ou la disparition des résidus dans le fond du bécher
- En parallèle de la dissolution, la mesure du chlore actif se fait par un dosage iodométrique avec du thiosulfate, suivre son évolution dans le temps sur l'ordinateur relié à l'électrode.
- 15 - Relever le temps lorsqu'il ne reste plus de résidus dans la cage et le bécher
- Arrêter les mesure et le chronomètre lorsque la quantité de chlore actif dans l'eau se stabilise (ce qui signifie que la dissolution est complète), ou à atteint un maximum et rediminue.

20

➤ Résultats :

Les résultats des tests cités ci-dessus sont regroupés dans le Tableau 3 suivant :

25

Tableau 3 : résultats

| Paramètres | Composition | | | | | | | | | | |
|-------------------|-------------|-------------|-------------|------------|-------------|-------------|--------------|-------------|-------------|-------------|--------------|
| | 1 (4*5g) | 1 (2*5g) | 2 (2*5g) | 3 (20g) | 4 (4*5g) | 5 (4*5g) | 6 (170ml) | 7 (4*5g) | 8 (4*5g) | 9 (4*5g) | 10 (4*5g) |
| Dissolution (min) | 5 | 5 | 5 | 30s | 2 | 12 | <5ms | 5 | 5 | 5 | 5 |

| | | | | | | | | | | | |
|-----------------------------|-------|-------|-------|--------------|--------------|------|--------------|------------|------------|--------------|-------------|
| Ph | 7,5 | 7,5 | 7,5 | 7,5 | 7,5 | 7,5 | 11-12 | 7,5 | 7,5 | 11 | 3 |
| Efficacité de lavage | 61,8 | 41,9 | 41,9 | 61,7 | 61,7 | 61 | 28,6 | 61,1 | 61,5 | 44,1 | 45,2 |
| Blanchiment | 167 | 157 | 168 | 165 | 165 | 160 | 174 | 110 | 125 | 162 | 135 |
| Usure chimique | 1748 | 1708 | 1698 | 1363 | 1431 | 1750 | 1127 | 1725 | 1710 | 1255 | 1723 |
| Usure des couleurs | 17,96 | 17,25 | 17,32 | 23,26 | 20,23 | 16,5 | 28,56 | 19,87 | 18,9 | 22,45 | 15,02 |

Pour les tests concernant la protection de la fibre, le blanchiment et l'efficacité de lavage sur les tâches oxydables, plus les résultats sont élevés, mieux c'est. Respectivement, plus c'est élevé plus le produit blanchit, élimine les tâches oxydables, et respecte les tissus.

- 5 Pour le test concernant la préservation des couleurs, plus les résultats sont élevés, plus la couleur est usée, et plus les résultats sont faibles, plus les couleurs sont préservées.

10 La Figure 2 illustre le profil de libération du chlore dans la solution de lavage. Les Figures 3 et 4 illustrent respectivement l'influence du pH sur l'efficacité de lavage et de blanchiment et sur l'usure chimique du tissu, et l'influence des compositions étudiées sur la protection de la fibre.

15 D'après ces graphiques, on constate que l'eau de javel libère instantanément sa quantité de chlore actif dans le bain de lavage. La composition selon l'invention sous forme de poudre libère le chlore actif très rapidement mais de par sa composition (pH et nature du chlore), les tissus sont mieux préservés qu'au lavage à l'eau de javel. Les compositions selon l'invention sous forme de tablette solide permettent une libération plus progressive du chlore actif et préserve donc d'autant mieux les tissus. Tout ceci pour un même résultat en termes de blanchiment.

20 Exemple 3 : Exemples de compositions solides selon l'invention

Les compositions solides selon l'invention peuvent notamment correspondre aux compositions suivantes :

| Nom | Masse en %* |
|--------------------------------|-------------|
| Dichloroisocyanurate de sodium | 80,77 |
| Bicarbonate de sodium | 18,93 |

| | |
|--|-----------|
| 2,2'-([1,1'-biphényl]-4,4'-diyldivinylène)bis(benzènesulfonate) de disodium | 0,30 |
| Total | 100,00 |
| pH | 7,5 |
| Temps de dissolution | 5 minutes |

| Nom | Masse en %* |
|--|--------------------|
| Dichloroisocyanurate de sodium | 64,10 |
| Bicarbonate de sodium | 32,80 |
| Acide adipique | 2,00 |
| 2,2'-([1,1'-biphényl]-4,4'-diyldivinylène)bis(benzènesulfonate) de disodium | 0,30 |
| Croscarmellose de sodium | 0,60 |
| Premix parfum | 0,20 |
| Total | 100,00 |
| pH | 7,5 |
| Temps de dissolution | 5 minutes |

| Nom | Masse en %* |
|--|--------------------|
| Dichloroisocyanurate de sodium | 64,10 |
| Bicarbonate de sodium | 32,60 |
| Acide adipique | 2,00 |
| 2,2'-([1,1'-biphényl]-4,4'-diyldivinylène)bis(benzènesulfonate) de disodium | 0,50 |
| Croscarmellose de sodium | 0,60 |
| Premix parfum | 0,20 |
| Total | 100,00 |
| pH | 7,5 |
| Temps de dissolution | 5 minutes |

| Nom | Masse en %* |
|--------------------------------|--------------------|
| Dichloroisocyanurate de sodium | 64,10 |

| | |
|--|-----------|
| Bicarbonate de sodium | 13,40 |
| Acide adipique | 19,00 |
| 2,2'-([1,1'-biphényl]-4,4'-diyldivinylène)bis(benzènesulfonate) de disodium | 0,50 |
| Sodium laurylsulfoacétate | 3,00 |
| Total | 100,00 |
| pH | 5,5 |
| Temps de dissolution | 5 minutes |

**Les pourcentages sont exprimés en masse par rapport à la masse totale de la composition*

REVENDICATIONS

1. Utilisation d'une composition solide blanchissante pour le blanchiment d'un textile tout en assurant la protection de la fibre, caractérisée en ce que ladite composition
5 comprend au moins un agent chloré de blanchiment et détergence choisi parmi les dichloroisocyanurates et au moins un azurant optique, et caractérisée en ce que le pH de ladite composition est compris entre 5 et 9, et en ce que le temps de dissolution en solution aqueuse de ladite composition est compris entre 30 secondes et 20 minutes.
- 10 2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que le pH de ladite composition est compris entre 6 et 8,5, en particulier le pH est 6,5 et 8.
3. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que le temps de dissolution en solution aqueuse de ladite composition est compris entre 3
15 minutes et 15 minutes.
4. Composition solide blanchissante caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un agent chloré de blanchiment et détergence choisi parmi les dichloroisocyanurates et au moins un azurant optique, et caractérisée en ce que le pH de ladite composition est compris
20 entre 5 et 9, et en ce que le temps de dissolution en solution aqueuse de ladite composition est compris entre 30 secondes et 20 minutes.
5. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que le pH est compris entre 6 et 8,5, en particulier le pH est 6,5 et 8.
25
6. Composition selon la revendication 4 ou 5, caractérisée en ce que l'agent chloré de blanchiment et détergent est le dichloroisocyanurate de sodium, le dichloroisocyanurate de potassium, ou leur mélange.
- 30 7. Composition selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, caractérisée en ce que le temps de dissolution en solution aqueuse de ladite composition est compris entre 3 minutes et 15 minutes.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 4 à 7, caractérisée en ce que ladite composition solide est sous forme de tablette solide, de granulés ou de poudre telle qu'une poudre libre ou une poudre incorporée dans un sachet hydrosoluble.
- 5 9. Composition selon l'une quelconque des revendications 4 à 8, caractérisée en ce que ladite composition solide est sous forme de tablette solide.
- 10 10. Composition selon l'une quelconque des revendications 4 à 9, caractérisée en ce que l'azurant optique est choisi parmi les dérivés de l'acide disulfonique, les dérivés du Bis-(triazinylamino)-stilbène, les dérivés de l'acide flavonique, les dérivés du naphthalimide, les dérivés du pyrène, les dérivés du diaminostilbène (DAS), mono ou polysulfonated 4-4' distyryl-biphenyl (DSBP), le 4,4'-bis-(4-chloro-2-sulfostryl) diphényle, le 4,4'-Bis(2-sulfostryl)biphényle de sodium, l'umbelliférone de méthyle, la coumarine, la dihydroquinolinone, la 1,3-diaryl-pyrazoline, le benzoxazole, le 15 benzimidazole, le benzisoxazole.
11. Composition selon l'une quelconque des revendications 4 à 10, caractérisée en ce que ladite composition comprend en outre au moins un additif supplémentaire, tel qu'un agent effervescent, un agent désintégrant, un agent d'éclatement, et leurs mélanges.
- 20 12. Composition selon l'une quelconque des revendications 4 à 11, caractérisée en ce que ladite composition comprend, en poids par rapport au poids total de la composition :
- entre 5 % et 99,9 % d'un agent chloré de blanchiment et détergence choisi parmi les dichloroisocyanurates,
 - 25 - de 0,01 % à 10 % d'au moins un azurant optique,
 - entre 0 % et 70 % d'au moins un agent permettant d'agir sur la dissolution de la composition, tel qu'un agent effervescent, un agent de désintégration, un agent d'éclatement ou leurs mélanges,
 - entre 0 % et 0,30 % de parfum; et
 - 30 - moins de 15 % d'un autre additif supplémentaire.
13. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la composition est telle que définie dans les revendications 6 et 8 à 12.

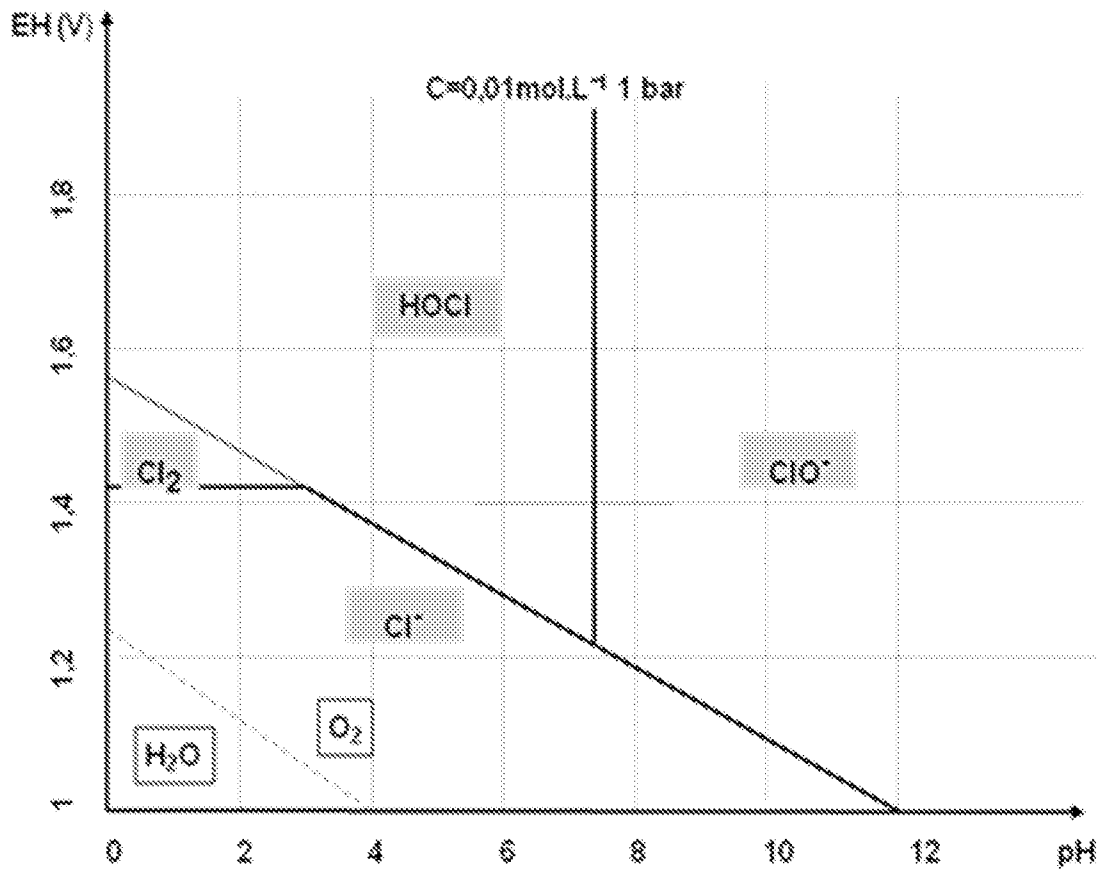


Figure. 1

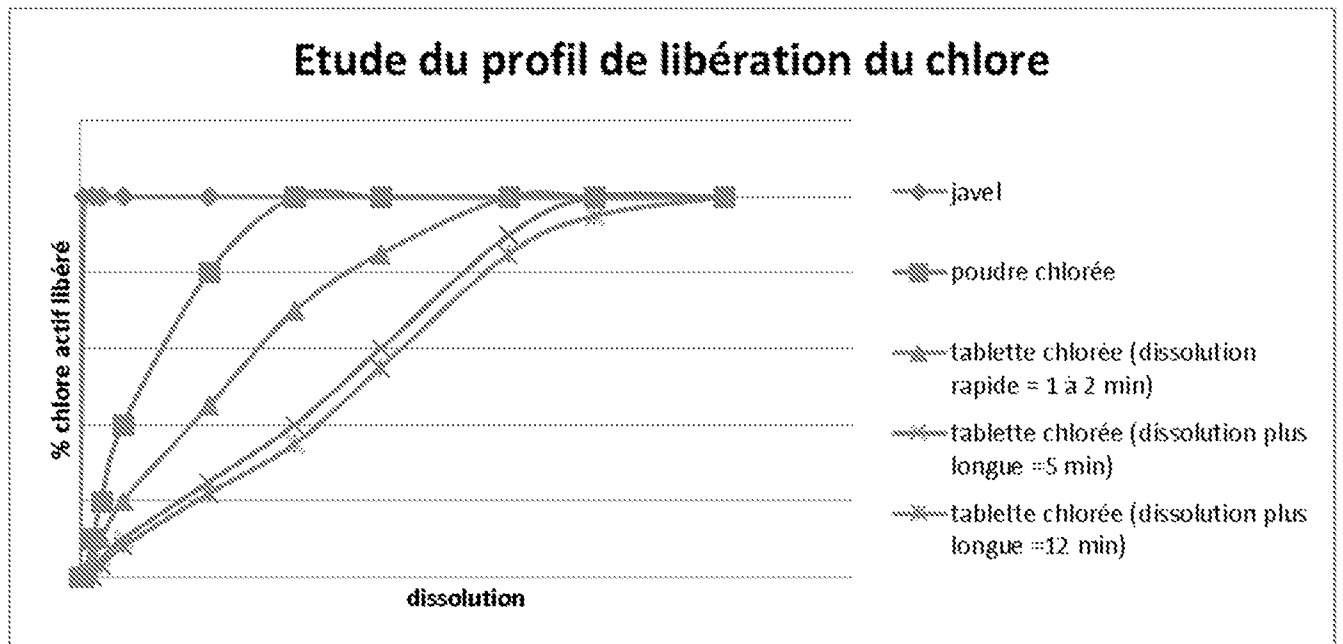


Figure 2

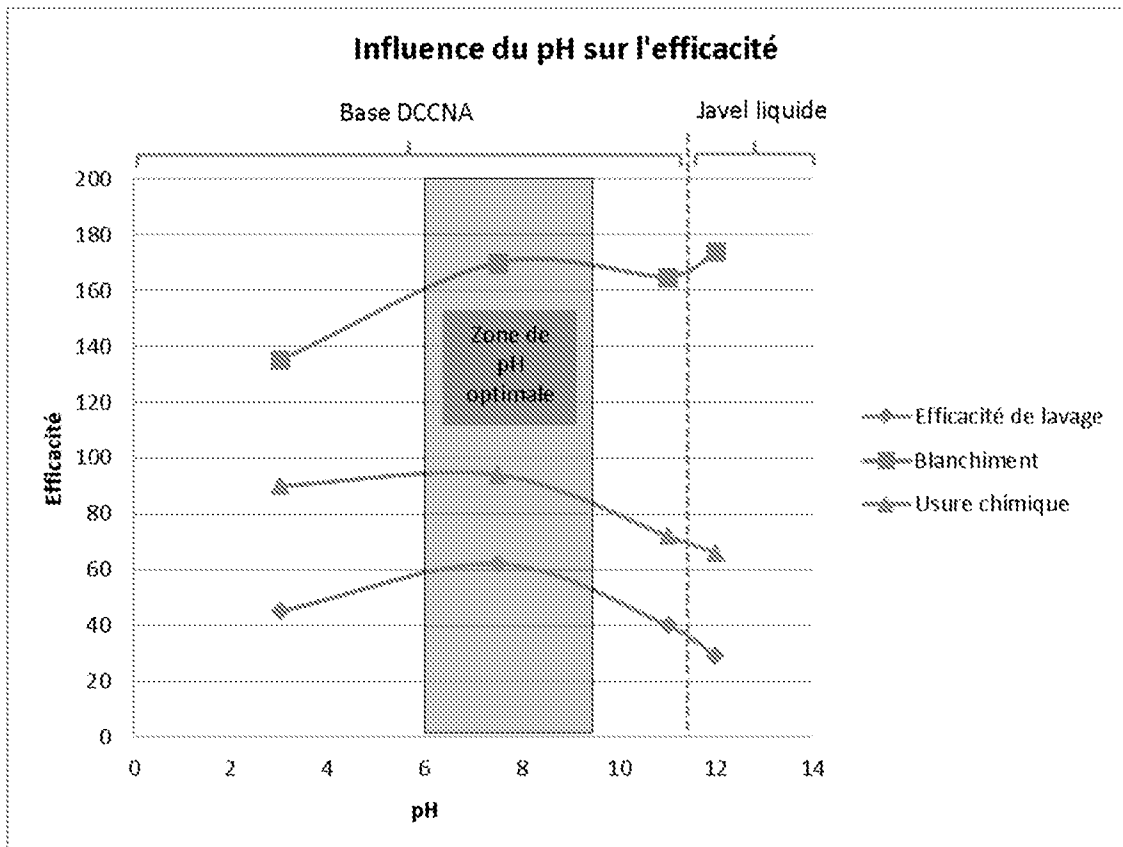


Figure 3

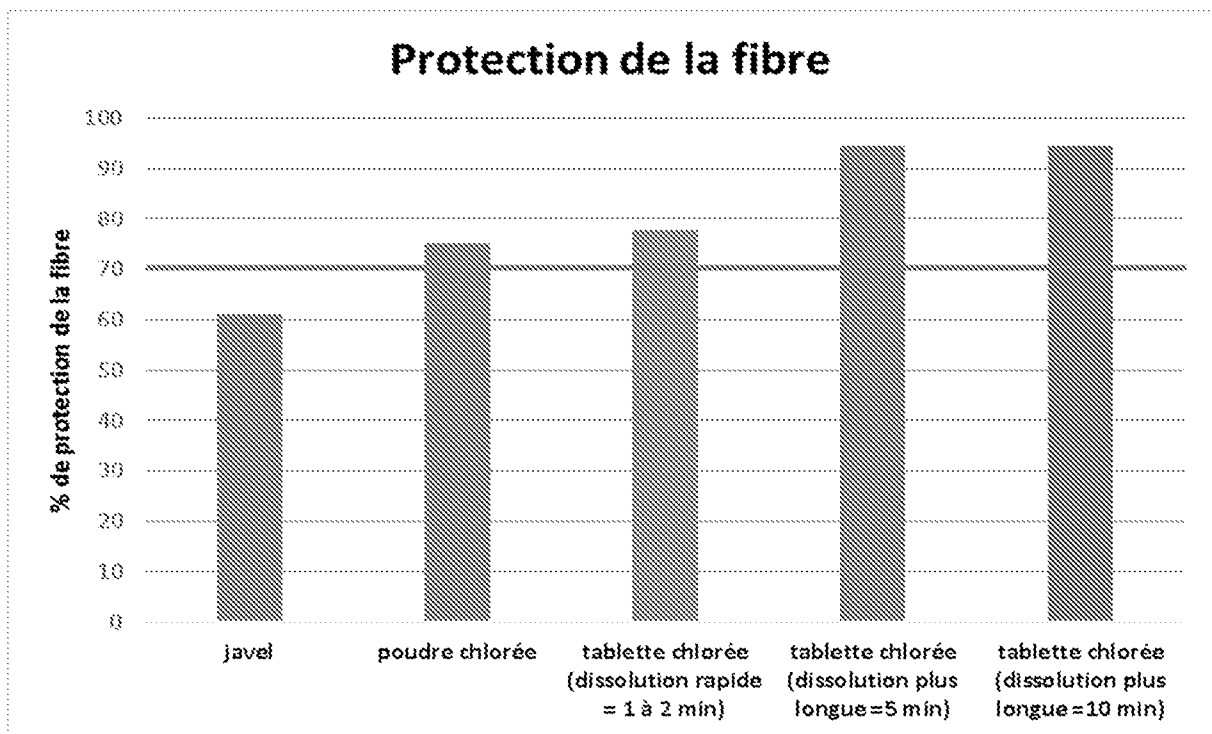


Figure 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2016/053593

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C11D3/395 C11D3/42 C11D11/00
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X | US 3 346 502 A (EUGENE WIXON HAROLD) 10 October 1967 (1967-10-10) column 1, lines 11-57; claims; examples V,VII,XIII,XIV | 1-13 |
| X | US 3 706 670 A (GRAY FREDERICK WILLIAM) 19 December 1972 (1972-12-19) column 1, lines 4-67 column 4, lines 13-23 claims; examples I-VI,X | 1-13 |
| X | GB 955 896 A (COLGATE PALMOLIVE CO) 22 April 1964 (1964-04-22) page 1, line 6 - page 2, line 36; claims; examples IV-VII | 1-13 |
| | ----- -/-- | |

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

| | |
|--|---|
| Date of the actual completion of the international search 24 February 2017 | Date of mailing of the international search report 06/03/2017 |
|--|---|

| | |
|--|---|
| Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016 | Authorized officer Péntek, Eric |
|--|---|

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2016/053593

| C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|---|-----------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | CA 738 359 A (PROCTER & GAMBLE) 12 July 1966 (1966-07-12) page 1, line 1 - page 3, line 15; claim 1; examples I,II | 1-13 |
| T | ----- Anonymous: "Base de données FICHES TOXICOLOGIQUES - Dichloroisocyanurate de sodium et de potassium", February 2016 (2016-02), pages 1-8, XP055349372, Retrieved from the Internet: URL: http://www.inrs.fr/dms/ficheTox/FicheFicheTox/FICHETOX_220-3/FicheTox_220.pdf [retrieved on 2017-02-24] page 2 - page 2 ----- | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2016/053593

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date | |
|--|------------------|-------------------------|---|--|
| US 3346502 | A | 10-10-1967 | MY 6600096 A US 3346502 A | 31-12-1966 10-10-1967 |
| ----- | | | | |
| US 3706670 | A | 19-12-1972 | BE 723134 A FR 1588744 A GB 1241970 A US 3706670 A | 01-04-1969 17-04-1970 11-08-1971 19-12-1972 |
| ----- | | | | |
| GB 955896 | A | 22-04-1964 | BE 623266 A CH 451871 A DE 1460861 A1 GB 955896 A NL 288374 A | 24-02-2017 15-05-1968 04-03-1971 22-04-1964 24-02-2017 |
| ----- | | | | |
| CA 738359 | A | 12-07-1966 | NONE | |
| ----- | | | | |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2016/053593

| A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C11D3/395 C11D3/42 C11D11/00 ADD. | | | | |
|--|---|-------------------------------|--|--|
| Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB | | | | |
| B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE | | | | |
| Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C11D | | | | |
| Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche | | | | |
| Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data | | | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | | | |
| Catégorie* | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées | | |
| X | US 3 346 502 A (EUGENE WIXON HAROLD) 10 octobre 1967 (1967-10-10) colonne 1, lignes 11-57; revendications; exemples V, VII, XIII, XIV ----- | 1-13 | | |
| X | US 3 706 670 A (GRAY FREDERICK WILLIAM) 19 décembre 1972 (1972-12-19) colonne 1, lignes 4-67 colonne 4, lignes 13-23 revendications; exemples I-VI, X ----- | 1-13 | | |
| X | GB 955 896 A (COLGATE PALMOLIVE CO) 22 avril 1964 (1964-04-22) page 1, ligne 6 - page 2, ligne 36; revendications; exemples IV-VII ----- -/-- | 1-13 | | |
| <table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe </td> </tr> </table> | | | <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents | <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe |
| <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents | <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe | | | |
| * Catégories spéciales de documents cités: | | | | |
| "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée | "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets | | | |
| Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 24 février 2017 | Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 06/03/2017 | | | |
| Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016 | Fonctionnaire autorisé Péntek, Eric | | | |

| C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | |
|---|---|-------------------------------|
| Catégorie* | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
| X | <p>CA 738 359 A (PROCTER & GAMBLE) 12 juillet 1966 (1966-07-12) page 1, ligne 1 - page 3, ligne 15; revendication 1; exemples I,II</p> <p style="text-align: center;">-----</p> | 1-13 |
| T | <p>Anonymous: "Base de données FICHES TOXICOLOGIQUES - Dichloroisocyanurate de sodium et de potassium", février 2016 (2016-02), pages 1-8, XP055349372, Extrait de l'Internet: URL:http://www.inrs.fr/dms/ficheTox/FicheFicheTox/FICHETOX_220-3/FicheTox_220.pdf [extrait le 2017-02-24] page 2 - page 2</p> <p style="text-align: center;">-----</p> | |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2016/053593

| Document brevet cité au rapport de recherche | | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | | Date de publication |
|---|---|------------------------|---|------------|------------------------|
| US 3346502 | A | 10-10-1967 | MY | 6600096 A | 31-12-1966 |
| | | | US | 3346502 A | 10-10-1967 |
| ----- | | | | | |
| US 3706670 | A | 19-12-1972 | BE | 723134 A | 01-04-1969 |
| | | | FR | 1588744 A | 17-04-1970 |
| | | | GB | 1241970 A | 11-08-1971 |
| | | | US | 3706670 A | 19-12-1972 |
| ----- | | | | | |
| GB 955896 | A | 22-04-1964 | BE | 623266 A | 24-02-2017 |
| | | | CH | 451871 A | 15-05-1968 |
| | | | DE | 1460861 A1 | 04-03-1971 |
| | | | GB | 955896 A | 22-04-1964 |
| | | | NL | 288374 A | 24-02-2017 |
| ----- | | | | | |
| CA 738359 | A | 12-07-1966 | AUCUN | | |
| ----- | | | | | |