



11) Numéro de publication:

0 260 205 B1

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

45 Date de publication de fascicule du brevet: 23.12.92 51 Int. Cl.5: C11D 1/90

21) Numéro de dépôt: 87420234.4

2 Date de dépôt: 07.09.87

- (54) Composition de nettoyage d'installations sanitaires.
- 30) Priorité: 08.09.86 FR 8612571
- Date de publication de la demande: 16.03.88 Bulletin 88/11
- Mention de la délivrance du brevet:23.12.92 Bulletin 92/52
- Etats contractants désignés:
 AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE
- 56 Documents cités: **EP-A- 0 077 674**

EP-A- 0 228 501

DE-A- 3 544 236

FR-A- 2 087 635

- 73 Titulaire: COTELLE S.A.
 55, boulevard de la Mission Marchand
 F-92401 Courbevoie Cédex(FR)
- Inventeur: Bouju, Marie-Christine
 203 rue de Vaugirard
 75015 Paris(FR)
 Inventeur: Christien, Hélène
 28 rue Denis Papin
 94200 Ivry-sur-Seine(FR)
- Mandataire: Leboyer, Jean-Jacques
 Cabinet Leboyer 12 rue du Helder
 F-75009 Paris(FR)

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

5

10

30

35

Description pour les Etats contractants suivants : AT, BE, CH, DE, FR, GB, IT, LI, LU, NL, SE

L'invention concerne des compositions de nettoyage et plus particulièrement des compositions qui sont utilisées dans les installations sanitaires, par exemple les cuvettes de toilettes.

Un des principaux problèmes posés par de telles compositions est qu'elles doivent éliminer le tartre qui se dépose à la surface de la cuvette. Il est connu d'utiliser à cet effet des compositions aqueuses qui contiennent au moins un acide, tel que l'acide chlorhydrique, phosphorique, sulfurique, acétique ou fumarique.

Mais, les compositions contenant de l'acide chlorhydrique sont corrosives et dangereuses et on préfère utiliser des acides faibles.

IL est connu aussi d'améliorer l'adhérence des compositions de nettoyage sur les parois inclinées des cuvettes, en ajoutant un épaississant. Ainsi, on ajoute couramment des agents de surface anioniques et/ou non ioniques ou d'autres épaississants comme les amines polyéthoxylées ou les dérivés de cellulose, tels que la carboxyméthylcellulose.

En général, ces épaississants nécessitent des additifs pour leur mise en oeuvre, par exemple des alcools pour dissoudre la carboxyméthylcellulose dans l'eau.

Pour des compositions acides épaissies utilisées dans les installations sanitaires, l'intervalle de pH doit être choisi de façon que l'introduction et la stabilité des parfums dans la composition ne soient pas difficiles. En effet, des pH inférieurs à 1,5 entraînent une décomposition des constituants de la plupart des parfums.

La viscosité de telles compositions doit aussi être choisie de façon à obtenir un pouvoir détartrant satisfaisant et une rémanence des parfums recherchée par les utilisateurs. Or, une viscosité insuffisante ne permet pas à la composition de nettoyage d'adhérer suffisamment sur les parois, ce qui diminue le temps de contact de la composition avec le tartre. Au contraire, une viscosité trop élevée empêche une diffusion du parfum dans l'air environnant les toilettes ou une diffusion dans l'eau stagnant au fond des toilettes.

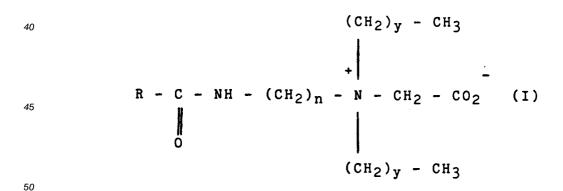
Un but de l'invention est donc de pouvoir fournir une composition aqueuse acide épaissie, ne contenant pas d'acide fort, mais ayant un pouvoir détartrant satisfaisant.

Un deuxième but de l'invention est de fournir une telle composition détartrante ayant une viscosité pouvant être réglée pour permettre une bonne adhérence sur des parois inclinées et en même temps une diffusion du parfum dans l'atmosphère ambiante.

Un troisième but de l'invention est de fournir une composition aqueuse acide épaissie parfumée qui soit à la fois colorée, claire et limpide, stable à température ambiante et à + 40°C, pendant plusieurs mois.

Un autre but de l'invention est de fournir une composition détartrante pour nettoyage des sanitaires, comportant un seul agent de surface épaississant, de façon à diminuer le coût de fabrication.

On connait des systèmes épaississants qui sont constitués d'une amido-bétaïne de formule :



dans laquelle R est un radical alkyle ou alcényle contenant de 9 à 17 atomes de carbone,

n est un entier de 2 à 4,

y est égal à 0 ou est un entier de 1 à 3,

et d'un sel choisi parmi les sulfates de métaux alcalins ou alcalino-terreux.

De tels systèmes épaississants sont décrits dans la demande EP 0077674 (UNILEVER). Dans ce document, on mentionne que les bétaïnes qui ne comportent pas de groupe amido ne peuvent épaissir des compositions aqueuses. On mentionne aussi que les amido-bétaïnes ne peuvent être épaissies avec un sel

qui est un chlorure de sodium ou bromure de sodium. Enfin, on cite une publication LONZA dans laquelle une cocoamido-bétaïne contentant du chlorure de sodium peut être épaissie par addition d'un agent de surface anionique.

Dans la demande EP 0056595 (WELLCOME FOUNDATION), on décrit des compositions de shampoings contenant une bétaïne de formule :

et un acide organique.

10

15

20

30

35

Ces compositions peuvent être sous forme de gels si on leur rajoute un épaississant tel qu'un agent de surface, par exemple un nonylphénol éthoxylé, ou tel qu'un polymère, par exemple un dérivé de cellulose.

Or, la demanderesse a constaté avec surprise, et contrairement à ce qui a été suggéré dans les publications antérieures, qu'une bétaïne ne comportant pas de groupe amido peut en présence d'acides faibles être épaissie par des halogénures ou des sulfates de métaux alcalins ou alcalino-terreux.

Les bétaïnes sélectionnées par la demanderesse pour épaissir des compositions aqueuses contenant au moins un acide faible, en présence d'halogénures ou de sulfates de métal alcalin ou alcalino-terreux, sont choisies parmi les bétaïnes ayant la formule générale suivante :

$$(CH_2)_x - OH$$

$$|_{\frac{1}{4}} - CH_2 - CH_2 - CO_2 \qquad (III)$$

$$|_{(CH_2)_y - OH}$$

ou la formule générale suivante :

dans lesquelles R est un radical alkyle ou alcényle en C_9 - C_{17} , x et y sont indépendants l'un de l'autre et sont des entiers compris entre 1 et 5 pour la formule III et entre 0 et 5 sans être simultanément égaux à 0 pour la formule IV.

De manière surprenante, les bétaïnes de formule III et IV, non seulement épaississent les compositions aqueuses d'acide faible, et ce en présence d'halogénure de métal alcalin ou alcalino-terreux, mais encore permettent de mettre en dispersion les parfums qui peuvent être introduits en fin de mélange sans qu'il y ait de séparation en deux phases. Or, le fait d'ajouter un parfum à la fin de la formulation constitue un grand avantage pour l'industriel. En effet, il peut fabriquer un mélange ne comportant pas de parfum et, avec le même mélange, il peut introduire au stade final un parfum qu'il peut faire varier en fonction des goûts et des habitudes des consommateurs.

Les bétaïnes sélectionnées par la demanderesse permettent en outre d'obtenir des compositions limpides et claires qui sont stables dans le temps, à température ambiante et jusqu'à + 40 ° C.

L'invention concerne donc une composition aqueuse acide épaissie, pour le nettoyage des sanitaires, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins une bétaïne choisie parmi les bétaïnes ayant la formule (III) ou (IV), au moins un acide faible, au moins un sel, éventuellement un parfum, éventuellement un bactéricide, éventuellement un colorant, et de l'eau.

Le rapport en poids sel/bétaïne est de préférence inférieur à environ 1,5 : 1. La composition contient de 0,5 à 10 % en poids d'au moins une bétaïne de formule (III) ou (IV) et de 0,1 à 15 % en poids d'au moins un sel.

Elle contient de préférence de 2 à 8 % en poids d'au moins une bétaïne de formule (III) ou (IV), de 0,5% à 6 % en poids d'au moins un acide faible, de 0,2 à 10 % en poids d'un sel.

En ce qui concerne la bétaïne, on préfère tout particulièrement celles où x = y = 2 pour une bétaïne de formule (III) et celles où x = y = 0 pour une bétaïne de formule (IV).

L'acide faible est choisi de préférence parmi les acides formique, acétique, citrique, lactique, succinique, gluconique, glutarique, adipique, malique ou leurs mélanges.

Le sel peut être choisi parmi les chlorures, bromures, iodures et sulfates de métaux alcalins ou alcalinoterreux. La composition est remarquable du fait qu'elle permet de mélanger tous les constituants et d'ajouter le parfum dans l'étape finale.

La description suivante, en regard des exemples annexés, permettra de comprendre comment l'invention peut être mise en pratique.

Sauf indications contraires, les quantités sont données en % en poids.

EXEMPLE COMPARATIF N°1

10

25

30

35

40

55

On mélange dans l'ordre indiqué :

- 9 g de bétaïne REWOTERIC AM-TEG (*)(fabriquée par REWO, contenant de 35 à 40 % de bétaïne (III), 4,5% à 6,0% de NaCl, q.s.p. 100% d'eau).
- 4 g d'HCl (à 37 %)
- 0,20 ml de colorant (solution à 1 % dans l'eau)
- 0,25 ml de parfum
- 0,53 g d'agent bactéricide (à 50 %)
- qsp 100 g d'eau.
- (*) N-suif-N,N-bis(2-hydroxyéthyl)glycinate

On obtient une composition ayant une viscosité de 150 m Pa.S, mesurée au viscosimètre Epprecht, avec un mobile 2, à une vitesse de 200 tours/minute.

EXEMPLE COMPARATIF N°2

On mélange dans l'ordre indiqué :

- 9 g de bétaïne AM-TEG
- 1,33 g d'acide phosphorique (à 75 %)
- 2,5 g d'acide formique (à 80 %)
- 0,53 g de bactéricide (à 50 %)
- 0,20 ml de colorant (à 1 %)
- 0,25 ml de parfum
- qsp 100 g d'eau.

Cette composition n'est pas visqueuse (moins de 50 mPa.s). Ainsi, cet exemple montre que la béta'ine AMTEG en mélange avec des acides faibles ne permet pas d'obtenir une composition visqueuse.

50 EXEMPLE 1

On ajoute à la composition de l'exemple comparatif N°2, 3 g de NaCl.

On obtient une composition ayant une viscosité de 160 mPa.s mesurée à l'Epprecht mobile 2, vitesse 200 tours/minute.

Cette composition est claire et limpide, stable au stockage.

EXEMPLE 2

On répète l'exemple 1 en remplaçant l'acide formique par l'acide acétique et en ajoutant 3 g de NaCl. On obtient une composition ayant une viscosité de 180 mPa.s, claire et limpide, stable.

EXEMPLE 3

5

On effectue le mélange suivant :

- 9 g de bétaîne TEGO N 192 de GOLDSCHMIDT sensiblement de même compsoition que la bétaîne AM-TEG.
- 1,33 g d'acide phosphorique (à 75 %).
- 2,5 g d'acide formique (à 80 %).
- 0,20 ml de colorant (à 1 %).
- 0,25 ml de parfum.
- 0,53 g de bactéricide (à 50 %).
- 3 g de NaCl.
- qsp 100g d'eau.

On obtient une compsoition de viscosité 145 mPa.s contenant 2 % d'acide formique et 1 % d'acide phosphorique.

EXEMPLE 4

20

15

On étudie l'influence du rapport en poids de bétaïne (III) par rapport au poids de sel.

On effectue les mêmes mélanges que dans l'exemple 3, mais on fait varier le taux de bétaïne et le taux de sel

On obtient les résultats suivants :

	% AM-TEG	% NaCl	% NaCl	sel/bétaïne	vi:	scosité	
30	(contenant	rajouté	total		ou		
	environ 5%				aspect		
	de NaCl et 35%						
	de bétaïne)						
35	8	5	5,4	1,8	2	phases	
	6	5,5	5,8	2,4	2	phases	
	6,5	5	5,33	2,1	2	phases	
40	7	2,3	2,46	1	92	mPa.s	
	9	3	3,27	1 2	00	mPa.s	
				· · ·			

45

55

On voit donc que la quantité de sel ajoutée ne doit pas être trop importante; en tout cas on a pu constater que le rapport sel/bétaïne doit être inférieur à 2 : 1 et de préférence égal à 1 : 1. De plus, pour donner en présence d'un parfum une viscosité de l'ordre de 180 mPa.s, la quantité de bétaïne doit être supérieure à 3 % en poids, de préférence 3,6 % en poids, et la quantité de NaCl doit être sensiblement égale, en % en poids.

EXEMPLE 5

On effectue le même mélange que dans l'exemple 3, mais on introduit en tant qu'acide un mélange:

- 1/3 d'acide glutarique
- 1/3 d'acide adipique
- 1/3 d'acide succinique,

vendu par BASF sous le nom commercial SOKALAN DCS.

On obtient une viscosité de 200 mPa.s.

EXEMPLE 6

- 5 On effectue le mélange suivant :
 - 0,5 % d'acide citrique
 - 0,5 % d'acide phosphorique
 - 2 % d'acide formique
 - 3,6 % de bétaïne du produit AM-TEG (en 100%)
 - 0,002 % de colorant
 - 0.265 % de bactéricide
 - 3 % de NaCl
 - qsp 100 % d'eau.

On obtient une composition ayant une viscosité de 520 mPa.s. En rajoutant 0,25 % de parfum, on obtient selon la nature du parfum une viscosité comprise entre 100 et 400 mPa.s.

EXEMPLE 7

10

25

50

55

On effectue le même mélange que dans l'exemple 3, mais on modifie l'ordre d'introduction, à savoir que l'on introduit le parfum en fin de formulation. On obtient une formule stable, dont le point de trouble est supérieur à + 80 ° C.

Description pour les Etats contractants suivants : ES, GR

L'invention concerne des compositions de nettoyage et plus particulièrement des compositions qui sont utilisées dans les installations sanitaires, par exemple les cuvettes de toilettes.

Un des principaux problèmes posés par de telles compositions est qu'elles doivent éliminer le tartre qui se dépose à la surface de la cuvette. Il est connu d'utiliser à cet effet des compositions aqueuses qui contiennent au moins un acide, tel que l'acide chlorhydrique, phosphorique, sulfurique, acétique ou fumarique.

Mais, les compositions contenant de l'acide chlorhydrique sont corrosives et dangereuses et on préfère utiliser des acides faibles.

IL est connu aussi d'améliorer l'adhérence des compositions de nettoyage sur les parois inclinées des cuvettes, en ajoutant un épaississant. Ainsi, on ajoute couramment des agents de surface anioniques et/ou non ioniques ou d'autres épaississants comme les amines polyéthoxylées ou les dérivés de cellulose, tels que la carboxyméthylcellulose.

En général, ces épaississants nécessitent des additifs pour leur mise en oeuvre, par exemple des alcools pour dissoudre la carboxyméthylcellulose dans l'eau.

Pour des compositions acides épaissies utilisées dans les installations sanitaires, l'intervalle de pH doit être choisi de façon que l'introduction et la stabilité des parfums dans la composition ne soient pas difficiles. En effet, des pH inférieurs à 1,5 entraînent une décomposition des constituants de la plupart des parfums.

La viscosité de telles compositions doit aussi être choisie de façon à obtenir un pouvoir détartrant satisfaisant et une rémanence des parfums recherchée par les utilisateurs. Or, une viscosité insuffisante ne permet pas à la composition de nettoyage d'adhérer suffisamment sur les parois, ce qui diminue le temps de contact de la composition avec le tartre. Au contraire, une viscosité trop élevée empêche une diffusion du parfum dans l'air environnant les toilettes ou une diffusion dans l'eau stagnant au fond des toilettes.

Un but de l'invention est donc de pouvoir fournir une composition aqueuse acide épaissie, ne contenant pas d'acide fort, mais ayant un pouvoir détartrant satisfaisant.

Un deuxième but de l'invention est de fournir une telle composition détartrante ayant une viscosité pouvant être réglée pour permettre une bonne adhérence sur des parois inclinées et en même temps une diffusion du parfum dans l'atmosphère ambiante.

Un troisième but de l'invention est de fournir une composition aqueuse acide épaissie parfumée qui soit à la fois colorée, claire et limpide, stable à température ambiante et à + 40°C, pendant plusieurs mois.

Un autre but de l'invention est de fournir une composition détartrante pour nettoyage des sanitaires, comportant un seul agent de surface épaississant, de façon à diminuer le coût de fabrication.

On connait des systèmes épaississants qui sont constitués d'une amido-bétaïne de formule :

dans laquelle R est un radical alkyle ou alcényle contenant de 9 à 17 atomes de carbone,

n est un entier de 2 à 4,

y est égal à 0 ou est un entier de 1 à 3,

et d'un sel choisi parmi les sulfates de métaux alcalins ou alcalino-terreux.

De tels systèmes épaississants sont décrits dans la demande EP 0077674 (UNILEVER). Dans ce document, on mentionne que les bétaïnes qui ne comportent pas de groupe amido ne peuvent épaissir des compositions aqueuses. On mentionne aussi que les amido-bétaïnes ne peuvent être épaissies avec un sel qui est un chlorure de sodium ou bromure de sodium. Enfin, on cite une publication LONZA dans laquelle une cocoamido-bétaïne contenant du chlorure de sodium peut être épaissie par addition d'un agent de surface anionique.

Dans la demande EP 0056595 (WELLCOME FOUNDATION),on décrit des compositions de shampoings contenant une bétaïne de formule :

$$CH_3$$
 $CH_3 - N - CH_2 - CO_2$
 CH_3
 CH_3

35

30

5

10

15

et un acide organique.

Ces compositions peuvent être sous forme de gels si on leur rajoute un épaississant tel qu'un agent de surface, par exemple un nonylphénol éthoxylé, ou tel qu'un polymère, par exemple un dérivé de cellulose.

Or, la demanderesse a constaté avec surprise, et contrairement à ce qui a été suggéré dans les publications antérieures, qu'une bétaïne ne comportant pas de groupe amido peut en présence d'acides faibles être épaissie par des halogénures ou des sulfates de métaux alcalins ou alcalino-terreux.

Les bétaïnes sélectionnées par la demanderesse pour épaissir des compositions aqueuses contenant au moins un acide faible, en présence d'halogénures ou de sulfates de métal alcalin ou alcalino-terreux, sont choisies parmi les bétaïnes ayant la formule générale suivante :

$$(CH_2)_x - OH$$

$$|_{\frac{1}{4}} - CH_2 - N - CH_2 - CO_2 \qquad (III)$$

$$|_{(CH_2)_y - OH}$$

55

50

ou la formule générale suivante :

10

20

35

45

50

5

dans lesquelles R est un radical alkyle ou alcényle en C₉-C₁₇, x et y sont indépendants l'un de l'autre et sont des entiers compris entre 1 et 5 pour la formule III et entre 0 et 5 pour la formule IV.

De manière surprenante, les bétaïnes de formule III et IV, non seulement épaississent les compositions aqueuses d'acide faible, et ce en présence d'halogénure de métal alcalin ou alcalino-terreux, mais encore permettent de mettre en dispersion les parfums qui peuvent être introduits en fin de mélange sans qu'il y ait de séparation en deux phases. Or, le fait d'ajouter un parfum à la fin de la formulation constitue un grand avantage pour l'industriel. En effet, il peut fabriquer un mélange ne comportant pas de parfum et, avec le même mélange, il peut introduire au stade final un parfum qu'il peut faire varier en fonction des goûts et des habitudes des consommateurs.

Les bétaïnes sélectionnées par la demanderesse permettent en outre d'obtenir des compositions limpides et claires qui sont stables dans le temps, à température ambiante et jusqu'à + 40 ° C.

L'invention concerne donc une composition aqueuse acide épaissie, pour le nettoyage des sanitaires, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins une bétaïne choisie parmi les bétaïnes ayant la formule (III) ou (IV), au moins un acide faible, au moins un sel, éventuellement un parfum, éventuellement un bactéricide,éventuellement un colorant, et de l'eau.

Le rapport en poids sel/bétaïne est de préférence inférieur à environ 1,5 : 1. La composition contient de 0,5 à 10 % en poids d'au moins une bétaïne de formule (III) ou (IV) et de 0,1 à 15 % en poids d'au moins un sel.

Elle contient de préférence de 2 à 8 % en poids d'au moins une bétaïne de formule (III) ou (IV), de 0,5% à 6 % en poids d'au moins un acide faible, de 0,2 à 10 % en poids d'un sel.

En ce qui concerne la bétaïne, on préfère tout particulièrement celles où x = y = 2 pour une bétaïne de formule (III) et celles où x = y = 0 pour une bétaïne de formule (IV).

L'acide faible est choisi de préférence parmi les acides formique, acétique, citrique, lactique, succinique, gluconique, glutarique, adipique, malique ou leurs mélanges.

Le sel peut être choisi parmi les chlorures, bromures, iodures et sulfates de métaux alcalins ou alcalinoterreux. La composition est remarquable du fait qu'elle permet de mélanger tous les constituants et d'ajouter le parfum dans l'étape finale.

La description suivante, en regard des exemples annexés, permettra de comprendre comment l'invention peut être mise en pratique.

Sauf indications contraires, les quantités sont données en % en poids.

EXEMPLE COMPARATIF N°1

On mélange dans l'ordre indiqué :

- 9 g de bétaïne REWOTERIC AM-TEG (*)(fabriquée par REWO, contenant de 35 à 40 % de bétaïne (III), 4,5% à 6,0% de NaCl, q.s.p. 100% d'eau).
- 4 g d'HCl (à 37 %)
- 0,20 ml de colorant (solution à 1 % dans l'eau)
- 0,25 ml de parfum
- 0,53 g d'agent bactéricide (à 50 %)
- qsp 100g d'eau.
- (*) N-suif-N,N-bis(2-hydroxyéthyl)glycinate

On obtient une composition ayant une viscosité de 150 m Pa.S, mesurée au viscosimètre Epprecht, avec un mobile 2, à une vitesse de 200 tours/minute.

55

EXEMPLE COMPARATIF N°2.

On mélange dans l'ordre indiqué :

- 9 g de bétaïne AM-TEG
- 1,33 g d'acide phosphorique (à 75 %)
- 2,5 g d'acide formique (à 80 %)
- 0,53 g de bactéricide (à 50 %)
- 0,20 ml de colorant (à 1 %)
- 0,25 ml de parfum
- qsp 100 g d'eau.

Cette composition n'est pas visqueuse (moins de 50 mPa.s). Ainsi, cet exemple montre que la bétaïne AMTEG en mélange avec des acides faibles ne permet pas d'obtenir une composition visqueuse.

EXEMPLE 1

10

20

25

30

On ajoute à la composition de l'exemple comparatif N°2, 3 g de NaCl.

On obtient une composition ayant une viscosité de 160 mPa.s mesurée à l'Epprecht mobile 2, vitesse 200 tours/minute.

Cette composition est claire et limpide, stable au stockage.

EXEMPLE 2

On répète l'exemple 1 en remplaçant l'acide formique par l'acide acétique et en ajoutant 3 g de NaCl. On obtient une composition ayant une viscosité de 180 mPa.s, claire et limpide, stable.

EXEMPLE 3

On effectue le mélange suivant :

- 9 g de bétaïne TEGO N 192 de GOLDSCHMIDT sensiblement de même composition que la bétaïne AM-TEG.
- 1,33 g d'acide phosphorique (à 75 %).
- 2,5 g d'acide formique (à 80 %).
- 0,20 ml de colorant (à 1 %).
- 0,25 ml de parfum.
- 0,53 g de bactéricide (à 50 %).
- 3 g de NaCl.
- qsp 100g d'eau.

On obtient une composition de viscosité 145 mPa.s contenant 2 % d'acide formique et 1 % d'acide phosphorique.

EXEMPLE 4

On étudie l'influence du rapport en poids de bétaïne (III) par rapport au poids de sel. 40

On effectue les mêmes mélanges que dans l'exemple 3, mais on fait varier le taux de bétaïne et le taux de sel.

On obtient les résultats suivants :

45	% AM-TEG (contenant environ 5% de NaCl et 35% de bétaine)	% NaCl rajouté	% NaCl total	sel/bétaïne	viscosité ou aspect
50	8 6 6,5 7 9	5 5,5 5 2,3 3	5,4 5,8 5,33 2,46 3,27	1,8 2,4 2,1 1	2 phases 2 phases 2 phases 92 mPa.s 200 mPa.s

On voit donc que la quantité de sel ajoutée ne doit pas être trop importante; en tout cas on a pu constater que le rapport sel/bétaïne doit être inférieur à 2 : 1 et de préférence égal à 1 : 1. De plus, pour donner en présence d'un parfum une viscosité de l'ordre de 180 mPa.s, la quantité de bétaïne doit être supérieure à 3 % en poids, de préférence 3,6 % en poids, et la quantité de NaCl doit être sensiblement égale, en % en poids.

EXEMPLE 5

On effectue le même mélange que dans l'exemple 3, mais on introduit en tant qu'acide un mélange:

- 1/3 d'acide glutarique
- 1/3 d'acide adipique
- 1/3 d'acide succinique,

vendu par BASF sous le nom commercial SOKALAN DCS.

On obtient une viscosité de 200 mPa.s.

EXEMPLE 6

5

15

20

On effectue le mélange suivant :

- 0,5 % d'acide citrique
- 0,5 % d'acide phosphorique
- 2 % d'acide formique
- 3,6 % de bétaîne du produit AM-TEG (en 100%)
- 0,002 % de colorant
- 0.265 % de bactéricide
- 3 % de NaCl
- qsp 100 % d'eau.

On obtient une composition ayant une viscosité de 520 mPa.s. En rajoutant 0,25 % de parfum, on obtient selon la nature du parfum une viscosité comprise entre 100 et 400 mPa.s.

EXEMPLE 7

25

On effectue le même mélange que dans l'exemple 3, mais on modifie l'ordre d'introduction, à savoir que l'on introduit le parfum en fin de formulation. On obtient une formule stable, dont le point de trouble est supérieur à + 80°C.

Revendications

Revendications pour les Etats contractants suivants : BE, CH, DE, FR, GB, IT, LI, LU, NL, SE

Composition aqueuse acide épaissie, pour nettoyage des sanitaires, caractérisée en ce qu'elle contient de 0,5 à 10% en poids d'au moins une bétaïne choisie parmi les bétaïnes de formule générale:

35

 $(CH_2)_x - OH$ $+ | - CH_2 - N - CH_2 - CO_2$ (III) $(CH_2)_y$ - OH

45

40

ou de formule générale :

 $(CH_2)_x - CH_3$ 50 (IV) (сн₂)_у - сн₃

55

dans lesquelles R est un radical alkyle ou alcényle en C9 à C17, x et y sont indépendants l'un de

l'autre et sont des entiers compris entre 1 et 5 pour la formule III et entre 0 et 5, sans être simultanément égaux à 0, pour la formule IV,

ainsi que:

au moins un acide faible,

5 0,1 à 15% en poids d'au moins un sel choisi parmi les chlorures et sulfates de métaux alcalins et alcalino-terreux,

éventuellement un parfum,

éventuellement un bactéricide,

éventuellement un colorant, et

10 de l'eau.

- 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le rapport en poids sel/bétaine est inférieur à 2:1 et de préférence égal à 1:1.
- 15 3. Composition selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle contient:

2 à 8% en poids d'une bétaine,

0,5 à 6% en poids d'au moins un acide faible,

0,2 à 10% en poids d'un sel.

- 4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que l'acide faible est choisi parmi les acides formique, acétique, citrique, lactique, succinique, gluconique, glutarique, adipique, malique ou leurs mélanges.
- 5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le sel est le chlorure de sodium.
 - **6.** Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce qu'elle contient 2% d'acide formique et 1% d'acide phosphorique.
- 7. Procédé de préparation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce qu'on mélange tous les constituants et qu'on ajoute le parfum dans l'étape finale.

Revendications pour les Etats contractants suivants : ES, GR

1. Procédé de préparation d'une composition aqueuse acide épaissie, caractérisé en ce qu'il consiste à ajouter à au moins une bétaîne choisie parmi les bétaînes de formule générale:

$$(CH_2)_x - OH$$
+ | -

R - $CH_2 - N - CH_2 - CO_2$ (III)

-

 $(CH_2)_y - OH$

ou de formule générale :

50

$$(CH_2)_x - CH_3$$

+ | - CH₂ - N - CH₂ - CO₂ (IV)
| (CH₂)_y - CH₃

10

20

5

dans lesquelles R est un radical alkyle ou alcényle en C_9 à C_{17} , x et y sont indépendants l'un de l'autre et sont des entiers compris entre 1 et 5 pour la formule III et entre 0 et 5 pour la formule IV, au moins un acide faible,

au moins un sel choisi parmi les chlorures et sulfates de métaux alcalins et alcalino-terreux,

éventuellement un parfum,

éventuellement un bactéricide,

éventuellement un colorant, et

de l'eau,

la bétaïne représentant 0,5 à 10% en poids et le sel 0,1 à 15% en poids de la composition.

- 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport en poids sel/bétaïne est inférieur à 2:1 et de préférence égal à 1:1.
- 25 **3.** Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que les proportions des différents constituants du mélange se situent:
 - pour la bétaine entre 2 et 8% en poids,
 - pour au moins un acide faible entre 0,5 et 6% en poids,
 - pour le sel entre 0,2 et 10% en poids.

30

- 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'acide faible est choisi parmi les acides formique, acétique, citrique, lactique, succinique, gluconique, glutarique, adipique, malique ou leurs mélanges.
- 35 **5.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le sel est le chlorure de sodium.
 - **6.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'acide faible est un mélange de 2% d'acide formique et de 1% d'acide phosphorique.
- 40 **7.**
 - 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le parfum est ajouté lors de l'étape finale après mélange des autres constituants.

Revendications pour l'Etat contractant suivant : AT

45

I. Procédé de préparation d'une composition aqueuse acide épaissie, caractérisé en ce qu'il consiste à aijouter à au moins une bétaïne choisie parmi les bétaïnes de formule générale:

$$(CH_2)_x - OH$$

+ | - CH₂ - N - CH₂ - CO₂ (III)
| (CH₂)_y - OH

ou de formule générale :

dans lesquelles R est un radical alkyle ou alcényle en C_9 à C_{17} , x et y sont indépendants l'un de l'autre et sont des entiers compris entre 1 et 5 pour la formule III et entre 0 et 5, sans être simultanément égaux à 0, pour la formule IV,

au moins un acide faible,

au moins un sel choisi parmi les chlorures et sulfates de métaux alcalins et alcalino-terreux,

éventuellement un parfum,

éventuellement un bactéricide,

éventuellement un colorant, et

de l'eau.

15

20

30

35

la bétaïne représentant 0,5 à 10% en poids et le sel 0,1 à 15% en poids de la composition.

- 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport en poids sel/bétaïne est inférieur à
 2. 2:1 et de préférence égal à 1:1.
 - **3.** Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que les proportions des différents constituants du mélange se situent:
 - pour la bétaine entre 2 et 8% en poids,
 - pour au moins un acide faible entre 0,5 et 6% en poids,
 - pour le sel entre 0,2 et 10% en poids.
 - 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'acide faible est choisi parmi les acides formique, acétique, citrique, lactique, succinique, gluconique, glutarique, adipique, malique ou leurs mélanges.
 - 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le sel est le chlorure de sodium.
- 40 **6.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'acide faible est un mélange de 2% d'acide formique et de 1% d'acide phosphorique.
 - 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le parfum est ajouté lors de l'étape finale après mélange des autres constituants.

Claims

Claims for the following Contracting States: BE, CH, DE, FR, GB, IT, LI, LU, NL, SE

1. A thickened aqueous acid composition for cleaning sanitary installations, characterised in that it contains 0.5 to 10 weight % of at least one betaine selected from betaines of the general formula:

55

$$(CH_2)_x - OH$$

 $+ | - CH_2 - CO_2$
 $| (CH_2)_y - OH$ (III)

10

5

or of the general formula:

 $(CH_2)_x - CH_3$ + | ... R - $CH_2 - N - CH_2 - CO_2$ | ... $(CH_2)_y - CH_3$ 15 (IV)

20

25

30

in which R is a C_9 to C_{17} alkyl or alkenyl radical, x and y are independent of each other and are integers between 1 and 5 for Formula III, and between 0 and 5, without being simultaneously equal to 0. for Formula IV.

and that:

at least one weak acid,

0.1 to 15 weight % of a salt selected from the chlorides and sulphates of alkali and alkaline earth metals,

possibly a perfume,

possibly a bactericide,

possibly a colorant, and

water.

- A composition according to Claim 1, characterised in that the salt/betaine weight ratio is less than 2:1 35 and is preferably equal to 1:1.
 - A composition according to one of Claim 1 and 2, characterised in that it contains:

2 to 8 weight % of a betaine,

0.5 to 6 weight % of at least one weak acid,

0.2 to 10 weight % of a salt.

A composition according to any one of Claims 1 to 3, characterised in that the weak acid is selected from formic, acetic, citric, lactic, succinic, gluconic, glutaric, adipic or malic acids or their mixtures.

45

40

A composition according to any one of Claims 1 to 4, characterised in that the salt is sodium chloride. 5.

A process according to any one of Claims 1 to 5, characterised in that the weak acid is a mixture of 2% formic acid and 1% phosphoric acid.

50

A process for preparing a composition according to any one of Claims 1 to 6, characterised in that all the constituents are mixed and the perfume is added in the final stage.

Claims for the following Contracting States: ES, GR

55

1. A process for preparing a thickened aqueous acid composition, characterised in that it comprises adding to at least one betaine selected from betaines of the general formula:

$$(CH_2)_x - OH$$

+ | - CH₂ - N - CH₂ - CO₂ (III)
(CH₂)_y - OH

or of the general formula:

5

10

25

30

35

40

45

50

55

in which R is a C_9 to C_{17} alkyl or alkenyl radical, x and y are independent of each other and are integers between 1 and 5 for Formula III, and between 0 and 5 for Formula IV,

at least one weak acid.

at least one a salt selected from the chlorides and sulphates of alkali and alkaline earth metals, possibly a perfume,

possibly a bactericide,

possibly a colorant, and

water,

wherein the betaine represents 0.5 to 10 weight % and the salt represents 0.1 to 15 weight % of the composition.

- 2. A process according to Claim 1, characterised in that the salt/betaine weight ratio is less than 2:1 and is preferably equal to 1:1.
 - **3.** A process according to one of Claims 1 or 2, characterised in that the proportions of the different constituents of the mixture are:
 - between 2 and 8 weight % for the betaine,
 - between 0.5 and 6 weight % for the at least one weak acid,
 - between 0.2 and 10 % for the salt.
 - **4.** A process according to any one of Claims 1 to 3, characterised in that the weak acid is selected from formic, acetic, citric, lactic, succinic, gluconic, glutaric, adipic, or malic acids or their mixtures.
 - 5. A process according to any one of Claims 1 to 4, characterised in that the salt is sodium chloride.
 - **6.** A process according to any one of Claims 1 to 5, characterised in that the weak acid is a mixture of 2% formic acid and 1% phosphoric acid.
 - 7. A process according to any one of Claims 1 to 6, characterised in that the perfume is added during the final stage after mixing the other constituents.

Claims for the following Contracting State: AT

1. A process for preparing a thickened aqueous acid composition, characterised in that it comprises adding to at least one betaine selected from betaines of the general formula:

$$(CH_2)_x - OH$$

+ | - CH₂ - N - CH₂ - CO₂ (III)
 $(CH_2)_y - OH$

or of the general formula:

5

10

25

30

40

in which R is a C_9 to C_{17} alkyl or alkenyl radical, x and y are independent of each other and are integers between 1 and 5 for Formula III, and between 0 and 5, without being simultaneously equal to 0, for Formula IV.

at least one weak acid,

at least one a salt selected from the chlorides and sulphates of alkali and alkaline earth metals, possibly a perfume,

possibly a bactericide,

possibly a colorant, and

water,

wherein the betaine represents 0.5 to 10 weight % and the salt represents 0.1 to 15 weight % of the composition.

- 2. A process according to Claim 1, characterised in that the salt/betaine weight ratio is less than 2:1 and is preferably equal to 1:1.
 - **3.** A process according to one of Claims 1 or 2, characterised in that the proportions of the different constituents of the mixture are:
 - between 2 and 8 weight % for the betaine,
 - between 0.5 and 6 weight % for the at least one weak acid,
 - between 0.2 and 10 % for the salt.
- **4.** A process according to any one of Claims 1 to 3, characterised in that the weak acid is selected from formic, acetic, citric, lactic, succinic, gluconic, glutaric, adipic, or malic acids or their mixtures.
 - 5. A process according to any one of Claims 1 to 4, characterised in that the salt is sodium chloride.
- 6. A process according to any one of Claims 1 to 5, characterised in that the weak acid is a mixture of 2% formic acid and 1% phosphoric acid.
 - 7. A process according to any one of Claims 1 to 6, characterised in that the perfume is added during the final stage after mixing the other constituents.

55 Patentansprüche

Patentansprüche für folgende Vertragsstaaten : BE, CH, DE, FR, GB, IT, LI, LU, NL, SE

1. Verdickte saure wäßrige Zusammensetzung für die Reinigung von Sanitäranlagen, dadurch gekenn-

zeichnet, daß sie enthält

0,5 bis 10 Gew.-% mindestens eines Betains, ausgewählt aus den Betainen der allgemeinen Formel

5

10

$$(CH_2)_x - OH$$
 \bigcirc
 $R - CH_2 - N - CH_2 - CO_2$ (III)

 $(CH_2)_y - OH$

15 oder

20

$$(CH_2)_x - CH_3$$
 $\ominus |$
 $R - CH_2 - N - CH_2 - CO_2$ (IV)

 $(CH_2)_y - CH_3$

25

30

35

worin bedeuten:

nin bedeuten

R einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 9 bis 17 Kohlenstoffatomen und

x und y

unabhängig voneinander ganze Zahlen zwischen 1 und 5 für die Formel (III) und zwischen 0 und 5, ohne daß sie gleichzeitig die Zahl 0 darstellen, für die Formel (IV), sowie

mindestens eine schwache Säure,

0,1 bis 15 Gew.-% mindestens eines Salzes, ausgewählt aus den Alkalimetall- und Erdalkalimetallchloriden und -sulfaten,

gegebenenfalls einen Duftstoff (Parfüm),

gegebenenfalls ein Bakterizid,

gegebenenfalls ein Färbemittel (Farbstoff) und

Wasser.

40

45

50

55

- **2.** Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis Salz/Betain unterhalb 2:1 liegt und vorzugsweise 1:1 beträgt.
- 3. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie enthält: 2 bis 8 Gew.-% eines Betains,

0,5 bis 6 Gew.-% mindestens einer schwachen Säure und

0,2 bis 10 Gew.-% eines Salzes.

- 4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die schwache Säure ausgewählt wird aus der Gruppe Ameisensäure, Essigsäure, Citronensäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Gluconsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Apfelsäure und Mischungen davon.
 - 5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Salz um das Natriumchlorid handelt.
 - **6.** Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie 2 % Ameisensäure und 1 % Phosphorsäure enthält.

7. Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man alle Bestandteile miteinander mischt und in der Endstufe den Duftstoff (das Parfüm) zusetzt.

5 Patentansprüche für folgende Vertragsstaaten: ES, GR

1. Verfahren zur Herstellung einer verdickten sauren wäßrigen Zusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens einem Betain, ausgewählt aus den Betainen der allgemeinen Formel

$$(CH_2)_x - OH$$
 \ominus !

 $R - CH_2 - N - CH_2 - CO_2$
 $(CH_2)_y - OH$

(CH₂)_y - OH

20 oder

10

15

$$(CH_2)_x - CH_3$$
 \ominus
 $R - CH_2 - N - CH_2 - CO_2$ (IV)

 $|$
 $(CH_2)_y - CH_3$

30

35

40

50

25

worin bedeuten:

R einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 9 bis 17 Kohlenstoffatomen und

x und y unabhängig voneinander jeweils ganze Zahlen zwischen 1 und 5 für die Formel (III) und zwischen 0 und 5 für die Formel (IV), zusetzt

mindestens eine schwache Säure.

mindestens ein Salz, ausgewählt aus den Alkalimetall- und Erdalkalimetallchloriden und -sulfaten,

- gegebenenfalls einen Duftstoff (Parfüm),
- gegebenenfalls ein Bakterizid,
- gegebenenfalls ein Färbemittel (Farbstoff) und
- Wasser,

wobei das Betain 0,5 bis 10 Gew.-% und das Salz 0,1 bis 15 Gew.-% der Zusammensetzung ausmachen.

- **2.** Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis Salz/Betain unterhalb 2:1 liegt und vorzugsweise 1:1 beträgt.
 - 3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Mengenanteile der verschiedenen Bestandteile der Mischung betragen:
 - zwischen 2 und 8 Gew.-% für das Betain,
 - zwischen 0,5 und 6 Gew.-% für mindestens eine schwache Säure, und
 - zwischen 0,2 und 10 Gew.-% für das Salz.
- 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die schwache Säure ausgewählt wird aus der Gruppe Ameisensäure, Essigsäure, Citronensäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Gluconsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Apfelsäure und Mischungen davon.
 - 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Salz um

das Natriumchlorid handelt.

- 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die schwache Säure ein Gemisch aus 2 % Ameisensäure und 1 % Phosphorsäure ist.
- 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Duftstoff (das Parfüm) in der Endstufe zugegeben wird nach dem Mischen der übrigen Bestandteile.

Patentansprüche für folgenden Vertragsstaat : AT

1. Verfahren zur Herstellung einer verdickten wäßrigen Zusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens einem Betain, ausgewählt aus den Betainen der allgemeinen Formel:

$$(CH_{2})_{x} - OH$$

$$(CH_{2})_{x} - OH$$

$$R - CH_{2} - N - CH_{2} - CO_{2}$$

$$(CH_{2})_{y} - OH$$

$$(CH_{2})_{y} - OH$$

25 oder

40

45

50

5

10

$$(CH_2)_x - CH_3$$
 $\ominus | \qquad \ominus$
 $R - CH_2 - N - CH_2 - CO_2$ (IV)

 $| \qquad | \qquad |$
 $(CH_2)_y - CH_3$

worin bedeuten:

R einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 9 bis 17 Kohlenstoffatomen und

x und y unabhängig voneinander ganze Zahlen zwischen 1 und 5 für die Formel (III) und zwischen 0 und 5, ohne daß sie gleichzeitig die Zahl 0 darstellen, für die Formel (IV), zusetzt

mindestens eine schwache Säure,

mindestens ein Salz, ausgewählt aus den Alkalimetall- und Erdalkalimetallchloriden und -sulfaten,

gegebenenfalls einen Duftstoff (Parfüm),

gegebenenfalls ein Bakterizid,

gegebenenfalls ein Färbemittel (Farbstoff) und

Wasser,

wobei das Betain 0,5 bis 10 Gew.-% und das Salz 0,1 bis 15 Gew.-% der Zusammensetzung ausmachen.

- 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis Salz/Betain unterhalb 2:1 liegt und vorzugsweise 1:1 beträgt.
- 55 3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Mengenanteile der unterschiedlichen Bestandteile der Mischung betragen:
 - zwischen 2 und 8 Gew.-% für das Betain,
 - zwischen 0,5 und 6 Gew.-% für mindestens eine schwache Säure und

- zwischen 0,2 und 10 Gew.-% für das Salz.

- 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die schwache Säure ausgewählt wird aus der Gruppe Ameisensäure, Essigsäure, Citronensäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Gluconsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Apfelsäure und Mischungen davon.
- **5.** Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Salz um das Natriumchlorid handelt.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die schwache Säure eine Mischung aus 2 % Ameisensäure und 1 % Phosphorsäure ist.
 - 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Duftstoff (das Parfüm) in der Endstufe nach dem Mischen der übrigen Bestandteile zugegeben wird.