(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication : **0 609 121 A1**

(12) DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt : **94400134.6**

(51) Int. Cl.^{5} : **C11D 3/37**

(22) Date de dépôt : **24.01.94**

(30) Priorité : **27.01.93 FR 9300776**

(43) Date de publication de la demande :
03.08.94 Bulletin 94/31

(84) Etats contractants désignés :
AT BE DE ES FR GB IT NL PT SE

(71) Demandeur : **RHONE-POULENC CHIMIE**
25, quai Paul Doumer
F-92408 Courbevoie Cédex (FR)

(72) Inventeur : **Ponce, Arnaud**
13, rue des Noyers
F-93300 Aubervilliers (FR)
Inventeur : **Tournilhac, Florence**
55, rue de Charonne
F-75011 Paris (FR)

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

(54) Composition détergente solide contenant au moins un polymère polycarboxylique biodégradable et non hygroscopique.

(57) La présente invention concerne une composition détergente solide contenant au moins un polymère poly-carboxylique biodégradable caractérisée en ce que ledit polymère y est présent soit :
— partiellement ou complètement sous la forme d'un de ses sels minéraux non hydrosoluble ou
— sous la forme d'un sel mixte hydrosoluble / non hydrosoluble ledit polymère polycarboxylique correspondant possédant un caractère sensiblement non hygroscopique, compatible avec un stockage prolongé au sein de ladite formulation détergente.
La présente invention se rapporte également aux utilisations de ladite composition.

EP 0 609 121 A1

La présente invention a pour objet une composition détergente solide contenant au moins un polymère polycarboxylique biodégradable sous une forme non hydrosoluble, compatible avec un stockage prolongé.

Une composition détergente courante incorpore de nombreux réactifs, chacun d'entre eux étant affecté d'une fonction bien spécifique. Parmi ces réactifs classiques, on peut plus particulièrement mentionner le builder.

On entend par builder tout constituant qui améliore les performances des agents de surface d'une composition détergente. D'une manière générale, un builder possède de multiples fonctions.

- il assure au sein d'un milieu lessiviel l'enlèvement des ions indésirables, notamment alcalino-terreux (calcium, magnésium), par séquestration, complexation ou précipitation pour prévenir la précipitation des tensio-actifs anioniques,
- il apporte une réserve d'alcalinité et de force ionique,
- il maintient en suspension les salissures extraites,
- il empêche l'incrustation minérale du linge.

Pendant très longtemps, les tripolyphosphates ont été les "builders" les plus fréquemment utilisés dans les compositions détergentes et les produits de lavage. Cependant, ils sont en partie responsables de l'eutrophisation des lacs et des eaux à écoulement lent lorsqu'ils ne sont pas suffisamment éliminés par les stations d'épuration des eaux ; aussi cherche t-on à les remplacer partiellement ou totalement.

Les zéolithes seules ne peuvent remplacer les tripolyphosphates; elles doivent être renforcées dans leur action par d'autres additifs.

Des copolymères d'acide acrylique et d'anhydride maléique (ou leurs sels alcalins ou d'ammonium) ont été proposés (brevet européen n°25.551) comme inhibiteurs d'incrustation.

Toutefois, ces copolymères d'acide acrylique et d'anhydride maléïque de même que les zéolithes sont incapables de se biodégrader en milieu naturel.

Dans le souci de satisfaire aux récentes exigences écologiques, des polymères peptidiques, de type polymères ou copolymères d'acides aminés ont également été proposés à titre de builder.

En particulier, les polyaspartates et polyglutamates de sodium, intéressants pour leur totale biodégradabilité, témoignent d'une bonne activité builder (brevet US 4 428 749). Il a été démontré que c'est la forme chargée négativement de ces composés qui est la forme active dans la fonction builder.

Malheureusement, les sels hydrosolubles de ces polymères peptidiques s'avèrent inadaptés à un stockage prolongé au sein des formulations détergentes solides. Rapidement, ils ont tendance à s'hydrolyser puis à se dégrader au contact des agents oxydants et basiques également présents dans la formule lessivielle. Au terme d'un mois de stockage, ces composés s'avèrent inaptes à assurer leur rôle de builder.

L'objet de la présente invention est précisément de proposer une solution à ce problème de stabilité dans le temps.

Plus précisément, la présente invention a pour but une formulation particulière des polymères carboxyliques dans les compositions détergentes. De part cette formulation, leurs propriétés de biodégradabilité et de "builder" sont préservées et une stabilité chimique leur est acquise.

La difficulté rencontrée, dans la mise au point de cette formulation particulière, se pose au niveau d'un compromis entre la stabilité chimique du composé et l'aptitude de ce composé à conduire, ultérieurement, au sein du bain lessiviel, à l'espèce active c'est à dire la forme chargée négativement. La stabilité chimique ne doit pas être acquise aux dépens de la génération subséquente de l'espèce active.

La présente invention permet avantageusement de résoudre le problème pré-cité.

Plus particulièrement, la présente invention se rapporte à une composition détergente solide contenant au moins un polymère polycarboxylique biodégradable caractérisée en ce que ledit polymère y est présent soit,

- partiellement ou complètement, sous la forme d'un de ses sels inorganiques non hydrosoluble soit
- sous la forme d'un sel mixte hydrosoluble / non hydrosoluble,

ledit polymère polycarboxylique correspondant possédant un caractère sensiblement non hygroscopique, compatible avec un stockage prolongé au sein de ladite formulation détergente.

Plus précisément, le polymère polycarboxylique correspondant présente un rapport molaire sel non hydrosoluble/fonction hydrosoluble et/ou un agencement stérique sel non hydrosoluble /fonction hydrosoluble tel(s) qu'il(s) lui confèrent un caractère sensiblement non hygroscopique, compatible avec un stockage prolongé au sein de ladite formulation détergente.

Par fonction hydrosoluble, on entend désigner une fonction hydrolysable qui n'a pas été salifiée par un sel inorganique non hydrosoluble. A titre illustratif, dans le cas d'une fonction carboxylique, la fonction hydrosoluble couvre la forme acide et la forme salifiée avec un sel hydrosoluble.

Par sel non hydrosoluble, on entend désigner, dans le cadre de la présente invention, une fonction hydrolysable salifiée par un sel inorganique non hydrosoluble.

Par composition détergente, on désigne selon l'invention les lessives lave-linge, les lessives lave-vaisselle

ou tout autre produit de lavage à usage ménager.

On entend par "bain lessiviel" ou "milieu lessiviel" la solution aqueuse de lessive (composition détergente) présente dans la machine à laver au cours des cycles de lavage la quantité de lessive présente est celle préconisée par le fabriquant ; celle-ci est généralement inférieure à 20g/litre ; le pH d'une telle solution est supérieur à 9.

De manière inattendue, la Demanderesse a constaté que la formulation de polymères polycarboxyliques sous la forme au moins partielle d'un de leurs sels inorganiques non hydrosolubles permettait de concilier à l'activité builder, une stabilité chimique accrue.

Les polymères polycarboxyliques, tels que revendiqués, ne possèdent plus de caractère sensiblement hygroscopique.

Un polymère polycarboxylique est considéré selon l'invention comme présentant un caractère sensiblement non hygroscopique dans la mesure où il peut être stocké efficacement et de manière prolongée c'est à dire au moins 1 mois à 40°C au sein d'une poudre lessivielle. Par stockage efficace, on entend définir un stockage au terme duquel la dégradation, usuellement observée, est considérablement réduite et en conséquence l'activité builder est préservée.

Ces conditions de stockages, soient 1 mois à 40°C, sont considérées dans la profession des lessiviers comme les conditions représentatives d'un stockage d'une formulation lessivielle sur des rayonnages commerciaux.

De manière générale, par polymère polycarboxylique, on entend désigner selon l'invention tout polymère présentant une fragilité structurelle due, par exemple, à la présence dans la chaîne principale d'au moins une fonction hydrolysable.

A titre illustratif, le polymère polycarboxylique sensiblement non hygroscopique selon l'invention, peut dériver de polymères peptidiques, polyesters d'acides carboxyliques, polyéthers d'acides carboxyliques, polyamines d'acides carboxyliques, polycarbamates et/ou de sucres ou polysaccharides oxydés.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, il s'agit de polymères peptidiques.

A titre d'exemples de polymères peptidiques, pouvant être mis en oeuvre, on peut citer les polymères ou copolymères d'acides aminés du type acide aspartique ou glutamique.

On peut citer tout particulièrement les polyacides aspartiques, les polyacides glutamiques, les copolymères acide aspartique/acide glutamique selon des proportions quelconques.

Lesdits polymères polypeptidiques peuvent présenter une masse moléculaire moyenne en poids de l'ordre de 2 000 à 10^7 et généralement de l'ordre de 3 500 à 60 000.

Les polymères aspartiques, glutamiques et les copolymères acides aspartique/acide glutamique sont des produits du commerce. Ils peuvent par exemple être préparés selon les procédés décrits dans J.A.C.S. 75, 6530 (1953), J.A.C.S. 80, 3361 (1958), J.Med.Chem.16, 893 (1973), Polymer 23, 1237 (1982).

Ces polymères polycarboxyliques sont présents dans les compositions détergentes sous forme au moins partielle d'un de leur sel inorganique non hydrosoluble ou d'un sel mixte, sel hydrosoluble/sel non hydrosoluble.

Par sel inorganique non hydrosoluble, on entend désigner plus particulièrement le calcium et le magnésium.

Il s'agit de préférence du sel de calcium.

Le polymère polycarboxylique, sensiblement non hygroscopique, mis en oeuvre préférentiellement selon l'invention, est le polyaspartate de calcium.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le polymère polycarboxylique peut être que partiellement sous la forme d'un de ses sels non hydrosolubles, sous réserve bien entendu que le caractère non hygroscopique attendu, soit atteint.

Ceci signifie que certaines fonctions carboxyliques peuvent, le cas échéant, demeurer présentes au niveau de la structure du polymère carboxylique soit sous leur forme acide ou sous une forme salifiée avec un sel hydrosoluble. Dans ce dernier cas, il s'agit d'un sel mixte. A titre de sel hydrosoluble on peut notamment citer le sodium, potassium et ammonium. Il peut notamment s'agir du couple Ca/Na.

A titre de sel hydrosoluble, on peut notamment citer le sodium, potassium et ammonium.

Bien entendu, il est à la portée de l'homme de l'art de déterminer soit, la proportion de fonctions acide à salifier selon l'invention ou, le rapport molaire sel inorganique non hydrosoluble/sel hydrosoluble à atteindre, pour conduire au caractère non hygroscopique recherché.

A titre de sel mixte, on utilise de préférence le couple Na/Ca.

Cette non-hygroscopie peut également être obtenue à partir d'un agencement stérique spécifique de polymères carboxyliques.

La présente invention s'étend en particulier à des formulations dans lesquelles le polymère polycarboxylique correspondant c'est à dire sensiblement non hygroscopique, se présente sous la forme de granulés dont la surface externe est constituée d'au moins un polymère polycarboxylique sensiblement non hygroscopique

et le noyau d'au moins un polymère polycarboxylique, de nature chimique identique ou différente, hydrosoluble. Par polymère polycarboxylique non hydrosoluble, on entend un polymère dont des ou les fonctions acides seraient salifiées sous la forme d'un sel inorganique non hydrosoluble et dans une proportion telle que le polymère carboxylique correspondant soit rendu sensiblement non hygroscopique et donc stable dans les poudres détergentes. Cette capsule de polymère polycarboxylique non hygroscopique ne se dégrade pas au sein de la poudre détergente et préserve le noyau, lui constitué de polymère polycarboxylique sous une forme hydrosoluble c'est à dire acide ou sel hydrosoluble.

La quantité de polymère polycarboxylique biodégradable et sensiblement non hygroscopique, entrant dans la composition détergente, faisant l'objet de l'invention, peut varier largement en fonction de l'activité à laquelle il est destiné au sein de la formulation lessivielle. Cette quantité peut notamment représenter de 0,2 à 80 % du poids de la composition détergente. Dans le cas particulier où le polymère polycarboxylique selon l'invention est employé à titre de co-builder cette quantité varie de préférence entre 2 et 15% du poids de ladite composition détergente.

A côté de ce biopolymère, est présent, dans la composition détergente, au moins un agent tensio-actif, en quantité pouvant aller de 2 à 50%, de préférence de 6 à 30%, du poids de ladite composition détergente.

Parmi les agents tensio-actifs entrant dans la composition détergente faisant l'objet de l'invention, on peut citer :

- les agents tensio-actifs anioniques du type savons et métaux alcalins (sels alcalins d'acides gras en C_8 - C_{24}), sulfonates alcalins (alcoylbenzène sulfonates en C_{8-13}, alcoylsulfonates en C_{12} - C_{16}, alcools gras en C_6 - C_{16} sulfatés, alkylphénols en C_8 -C_{13} sulfatés), les sulfosuccinates alcalins (alcoylsulfosuccinates en C_{12} - C_{16})...
- les agents tensio-actifs non ioniques du type alcoylphénols en C_6 - C_{12} polyoxyéthylénés, alcools aliphatiques en C_8 - C_{22} oxyéthylénés, les copolymères bloc oxyde d'éthylène - oxyde de propylène, les amides carboxyliques éventuellement polyoxyéthylénées,
- les agents tensio-actifs amphotères du type alcoyldiméthylbétaïnes,
- les agents tensio-actifs catoniques du type chlorures ou bromures d'alkyltriméthylammonuim, d'alkyldiméthylammonium.

Divers constituants peuvent en outre être présents dans la composition détergente de l'invention afin d'obtenir des lessives ou des produits de nettoyage en poudre.

Peuvent ainsi être en outre présents dans la composition détergente ci-dessus décrite:

- des "builders" du type :
  . phosphates à raison de moins de 25% du poids total de formulation,
  . zéolithes jusqu'à environ 40% du poids total de formulation,
  . carbonate de sodium jusqu'à environ 80% du poids total de formulation,
  . acide nitriloacétique jusqu'à environ 10% du poids total de formulation,
  . acide citrique, acide tartrique jusqu'à environ 20% du poids total de formulation,

  la quantité totale de "builder" correspondant à environ 0,2 à 80%, de préférence de 20 à 45% du poids total de ladite composition détergente,
- des inhibiteurs de corrosion tels que les silicates jusqu'à environ 25% du poids total de ladite composition détergente,
- des agents de blanchiment du type perborates, chloroisocyanates, N, N, N', N' -tétraacétyléthylènediamine (TAED) jusqu'à environ 30% du poids total de ladite composition détergente,
- des agents anti-redéposition du type carboxyméthylcellulose, méthylcellulose en quantités pouvant aller jusqu'à environ 5% du poids total de ladite composition détergente,
- des agents anti-incrustation du type copolymères d'acide acrylique et d'anhydre maléïque en quantité pouvant aller jusqu'à 10% environ du poids total de ladite composition détergente,
- des charges du type sulfate de sodium en quantité pouvant aller jusqu'à 50% du poids total de ladite composition détergente.

La composition détergente faisant l'objet de l'invention présente une bonne efficacité que ce soit en détergence primaire ou en détergence secondaire. En outre, l'incorporation d'un polymère polycarboxylique sous une forme telle que revendiquée c'est à dire qui n'est hydrolysoluble qu'au sein d'un milieu lessiviel, garantie à la composition détergente une stabilité au stockage, nettement supérieure à celle d'une composition contenant directement le polypeptide biodégradable, classiquement sous une forme hydrosoluble.

La présente invention s'étend également aux utilisations de la composition revendiquée.

Les exemples suivants sont donnés à titre indicatif et ne peuvent pas être considérés comme une limite du domaine et de l'esprit de l'invention.

EXEMPLE 1

Formulation d'une composition détergente lave-linge à partir de polyaspartate de calcium.

Par mélange à sec des différents additifs, on obtient la composition détergente solide suivante :

COMPOSITION DE LA LESSIVE	% EN POIDS
Alkylbenzène sulfonate linéaire	7,5
CEMUSOL LA 90 â (acide laurique polyoxyéthylénée commercialisé per S.F.O.S)	4
Zéolithe 4 A	24
Silicate de Na (SiO_2/Na_2O = 2)	1,5
Carbonate de Na	10
TAED	2
Perborate de Na	15
Ethylénediamine tétracétique	0,1
Polyaspartate de calcium	3
Tiponal DMSXâ	0,1
Tiponal SOPâ (azurants commercialisés par CIBA- CEIGY)	0,1
Antimousse siliconé	0,2
Alcalase	0,15
Savinase (enzymes)	0,15
Sulfate de Na	qsp 100%

On appellera "lessive témoin" une lessive de composition ci-dessus mais contenant à la place du polyaspartate de calcium, du polyaspartate de sodium.

Chacune de ces formulations est stockée pendant un mois à 40°C.

EXEMPLE 2

Performance en détergence secondaire de la lessive lave-linge de l'exemple 1

Après un stockage prolongé, l'activité en détergence secondaire et plus particulièrement l'effet "incrustation" des précipités qui peuvent se produire durant le lavage, sur les tissus a été déterminée pour la lessive de l'exemple 1 et la lessive témoin.

Cet effet a été mesuré après 20 lavages réalisés en présence des éprouvettes de tissus suivantes:

. textiles coton Testfabric 405 (1)

. coton Krefeld 12A (2)

L'incrustation minérale est calculée à partir du taux de cendres (en % par rapport au poids total du coton) des tissus lavés, séchés et brulés à 950°C pendant 3 heures.

L'effet inhibiteur d'incrustation est apprécié par le rapport taux de cendres avec additifs/taux de cendres sans additifs qui figure sous la lettre T dans le tableau I ci-après.

TABLEAU I

TISSU	T LESSIVE TEMOIN	T LESSIVE DE L'EXEMPLE 1	T LESSIVE SANS POLYMERE
(1)	100 %	75 %	100 %
(2)	100 %	60 %	100 %

On note que seule la lessive à base de polyaspartate de calcium présente une activité anti-incrustante après 1 mois de stockage.

EXEMPLE 3

Cet exemple a pour but de mesurer la biodégradabilité du polyaspartate de calcium. La biodégradabilité "ultime" correspondante est mesurée selon la norme AFNOR T90-312 (en conformité avec la norme internationale ISO 7827)

Le test est réalisé à partir :

- d'un inoculum obtenu par filtration d'eau d'entrée de la station d'épuration urbaine de Saint Germain au Mont d'Or (Rhône).
- d'un milieu d'essai contenant 4 x 10^7 bactéries/ml.
- d'une quantité de produit à tester telle que le milieu d'essai contienne une concentration en carbone organique de l'ordre de 40 mg/l. Le taux de biodé-gradabilité du produit testé en fonction du temps est de l'ordre de 60 % en 20 jours dans les conditions de rejet en eau de rivière.

Revendications

1. Composition détergente solide contenant au moins un polymère polycarboxylique biodégradable caractérisée en ce que ledit polymère y est présent soit:
   - partiellement ou complètement sous la forme d'un de ses sels inorganiques non hydrosoluble soit
   - sous la forme d'un sel mixte hydrosoluble / non hydrosoluble,

   ledit polymère polycarboxylique correspondant possédant un caractère sensiblement non hygroscopique, compatible avec un stockage prolongé au sein de ladite formulation détergente.

2. Composition détergente selon la revendication 1 caractérisée en ce que le polymère polycarboxylique correspondant présente un rapport molaire sel non hydrosoluble /fonction hydrosoluble et/ou un agencement stérique sel non hydrosoluble /fonction hydrosoluble tel(s) qu'il(s) lui confère(nt) ledit caractère sensiblement non hygroscopique.

3. Composition détergente selon la revendication 1 ou 2 caractérisée en ce que le polymère polycarboxylique sensiblement non hygroscopique peut se présenter sous la forme de granulés dont la surface externe est constituée d'au moins un polymère polycarboxylique sensiblement non hygroscopique et le noyau d'au moins un polymère polycarboxylique, de nature chimique identique ou différente, hydrosoluble.

4. Composition détergente selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisée en ce que le polymère polycarboxylique, sensiblement non hygroscopique dérive de polymères peptidiques, polyesters d'acides carboxyliques, polyéthers d'acides carboxyliques, polyamines d'acides carboxyliques, polycarbamates et/ou de sucres ou polysaccharides oxydés.

5. Composition détergente selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisée en ce que le polymère carboxylique dérive de préférence de polymères peptidiques.

6. Composition détergente selon la revendication 5 caractérisée en ce qu'il s'agit de préférence de polymères ou copolymères d'acides aminés du type acide aspartique ou glutamique.

7. Composition détergente selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisée en ce que les sels inorganiques non hydrosolubles sont le calcium ou le magnésium.

8. Composition détergente selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que le sel inorganique non hydrosoluble mis en oeuvre est de préférence un sel de calcium.

9. Composition détergente selon l'une des revendications de 1 à 8 caractérisée en ce que le sel mixte est un Na/Ca.

10. Composition détergente selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisée en ce que le polymère polycarboxylique sensiblement non hygroscopique est le polyaspartate de calcium.

11. Composition détergente selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 caractérisée en ce que ledit polymère représente de 0,2 à 80 % du poids de ladite composition détergente.

12. Composition détergente selon la revendication 11 caractérisée en ce que ledit biopolymère représente de préférence de 2 à 15 % du poids de ladite composition détergente.

13. Composition détergente selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 caractérisée en ce qu'au moins un agent tensio-actif est présent en quantité allant de 2 à 50 % du poids de ladite composition.

14. Utilisation d'une composition détergente selon l'une des revendications de 1 à 13.

Office européen des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 94 40 0134

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.5)
Y	EP-A-0 511 037 (RHONE-POULENC) * le document en entier * ---	1-14	C11D3/37
Y	EP-A-0 454 126 (MONTEDIPE S.R.L.) * le document en entier * -----	1-14	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.5)
			C11D

Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications

Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
LA HAYE	11 Mars 1994	Delzant, J-F

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)