

Brevet N°

85391

du 30 mai 1984

Titre délivré : 21 MARS 1985

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG



Monsieur le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes
Service de la Propriété Intellectuelle
LUXEMBOURG

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

La société dite: COLGATE-PALMOLIVE COMPANY, 300 Park Avenue, New York, (1)
N.Y. 10022, Etats-Unis d'Amérique,
représentée par Monsieur A. Zewen, ing.-conseil en propriété industrielle, (2)
agissant en qualité de mandataire

dépose(nt) ce trente mai 1900 quatre-vingt-quatre (3)
à 15⁰⁰ heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg :

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant :
"Composition détergente liquide à une seule phase, stabilisée, chargée (4)
d'adjuvant de détergence et contenant des enzymes, et procédé de lavage
utilisant cette composition"

2. la délégation de pouvoir, datée de New York, N.Y. 10022e 4 mai 1984

3. la description en langue française de l'invention en deux exemplaires;

4. / planches de dessin, en deux exemplaires;

5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,

le 30 mai 1984

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :

1) Monsieur Jack Thomas INAMORATO (5)
33A Dincan Hill, Westfield, New Jersey, E.U.A.

2) Monsieur Michael Christopher CROSSIN
4 Darrow Ct., Kendall Park, New Jersey, E.U.A.

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de
(6) brevet déposée(s) en (7) E.U.A.
le 31 mai 1983 sous le no 499.649 (8)

au nom des inventeurs, dont la demanderesse est l'ayant-droit. (9)

élit(élisent) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg
4, place Winston-Churchill, B.P. 447, Luxembourg (10)

solicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les
annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à 6 mois. (11)
Le mandataire

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des
Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du :

30 mai 1984

à 15⁰⁰ heures



Pr. le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes,
p. d.

B. 75.837

Ajournement à 6 mois

LU 1841

M E M O I R E D E S C R I P T I F

déposé à l'appui d'une demande de

B R E V E T D ' I N V E N T I O N

au nom de la société dite:

COLGATE-PALMOLIVE COMPANY

pour:

"Composition détergente liquide à une
seule phase, stabilisée, chargée d'adjuvant
de détergence et contenant des enzymes, et
procédé de lavage utilisant cette composition"

C.I. Priorité de la demande de brevet

américain No 499.649' déposée le 31 mai 1983
aux noms des inventeurs, dont la demanderesse
est l'ayant-droit.

La présente invention concerne des compositions détergentes liquides stables contenant une ou plusieurs enzymes et un adjuvant de détergence, convenant pour des formulations de lessivage ou de pré-trempage. Plus particulièrement, l'invention concerne des compositions détergentes liquides aqueuses, contenant des enzymes, qui contiennent un adjuvant de détergence non phosphaté et qui sont caractérisées comme étant des compositions liquides homogènes, à une seule phase, limpides et physiquement stables.

La formulation de compositions détergentes liquides contenant des enzymes stabilisées a constitué dans l'art antérieur un centre d'intérêt particulier. Le désir d'incorporer des enzymes dans les compositions détergentes est principalement dû à l'efficacité des enzymes protéolytiques et amylolytiques pour décomposer les matières protéiniques et amylacées se trouvant sur les étoffes salies, de manière à faciliter l'élimination des taches, par exemple les taches de sauce, les taches de sang, les taches de chocolat, etc, pendant l'opération de blanchissage. Cependant, les matières enzymatiques convenant aux compositions de blanchissage, en particulier les enzymes protéolytiques, sont relativement onéreuses. En effet, elles constituent généralement l'ingrédient le plus onéreux d'une composition détergente liquide du commerce, même lorsqu'elles sont présentes en quantités relativement mineures. En outre, on sait que les enzymes sont instables dans les compositions aqueuses. C'est la raison pour laquelle les formulations détergentes liquides nécessitent généralement un excès d'enzyme afin de compenser la perte prévue de

l'activité enzymatique pendant les périodes prolongées de stockage. En conséquence, l'art antérieur abonde en propositions visant à stabiliser les compositions détergentes liquides contenant des enzymes, et en particulier les
5 compositions liquides sans adjuvant de détergence par l'utilisation de diverses substances que l'on incorpore dans les compositions et servant de stabilisants des enzymes.

Dans le cas de compositions détergentes liquides
10 contenant un adjuvant de détergence, le problème de l'instabilité des enzymes est particulièrement aigu. Tout d'abord, ceci est dû au fait que les adjuvants de détergence ont un effet déstabilisant sur les enzymes, même dans des compositions contenant des stabilisants des enzymes qui
15 sont par ailleurs efficaces dans des formulations sans adjuvants de détergence. De plus, l'incorporation d'un adjuvant de détergence dans une composition détergente liquide pose un autre problème, à savoir l'aptitude à former une solution stable à une seule phase, la solubilité
20 du tripolyphosphate de sodium, par exemple, étant relativement limitée dans des compositions aqueuses, et en particulier en présence de détergents anioniques et non ioniques. Ainsi, par exemple, la demande de brevet britannique N° 2 079 305 du 20 Janvier 1982 décrit une composition
25 détergente liquide aqueuse, avec adjuvant de détergence, contenant des enzymes, qui est stabilisée par un mélange d'un polyol et d'acide borique. Les compositions décrites dans les exemples, cependant, au lieu d'être des solutions stables, limpides, à une seule phase, sont des suspensions
30 troubles qui sont susceptibles de manifester une séparation au bout de périodes prolongées de stockage. Par conséquent, les problèmes de la stabilité des enzymes et de la stabilité physique du produit sont encore des problèmes à surmonter dans la formulation d'une composition détergente
35 liquide avec adjuvant de détergence, contenant des enzymes,

acceptable du point de vue commercial.

La présente invention concerne une composition détergente liquidé , aqueuse, stabilisée, avec adjuvant, à une seule phase et contenant une ou plusieurs enzymes, 5 comprenant :

(a) environ 3 à 10 % en poids d'un composé détergent non ionique tensio-actif ;

(b) environ 3 à 15 % en poids d'un composé détergent amphotère tensio-actif ;

10 (c) environ 5 à 25 % en poids d'un sel adjuvant de détergence du type non phosphaté ;

(d) une quantité efficace d'une enzyme ou d'un mélange d'enzymes choisies dans le groupe comprenant les protéases et alpha-amylases alcalines ;

15 (e) environ 3 à 15 % en poids d'un système de stabilisation des enzymes consistant essentiellement en (i) de la glycérine et (ii) un composé de bore choisi dans le groupe comprenant l'acide borique, l'oxyde borique et les borates de métaux alcalins, capable de réagir avec la 20 glycérine ; et

(f) environ 30 à 85 % en poids d'eau.

Selon le procédé de l'invention, le lessivage des matières tachées et/ou salies est effectué par la mise en contact de ces matières avec une solution aqueuse de 25 la composition détergente liquide définie ci-dessus. Contrairement aux compositions détergentes avec adjuvant, contenant des enzymes, connues dans l'art antérieur, les compositions de la présente invention sont des solutions dont la caractéristique est d'être transparentes, homogènes, 30 nes, à une seule phase, et physiquement stables pendant des périodes prolongées de stockage et dans une large plage de températures. Ces compositions sont de préférence sensiblement exemptes de sels adjuvants de détergence du type phosphate.

35 L'utilisation d'un mélange de composés non ioni-

ques et amphotères tensio-actifs selon l'invention permet à ces surfactifs et à l'adjuvant de détergence du type non phosphaté d'être suffisamment solubilisés dans une composition aqueuse de manière à former une solution homogène à

5 une seule phase. Le composé détergent non ionique peut constituer environ 3 à 10 %, de préférence environ 4 à 8 %, de la composition détergente et le composé détergent amphotère constitue généralement environ 3 à 15 %, de préférence environ 4 à 10 % en poids de cette composition. Les quanti-

10 tés relatives de chacun des détergents susmentionnés sont généralement déterminées par la quantité de sel adjuvant de détergence utilisée. Pour des concentrations d'adjuvant comprises entre environ 5 et 15 % en poids, de la composition détergente, les détergents amphotère et non ionique

15 sont présents chacun, par exemple, en une proportion d'environ 4 à 7 % en poids, le rapport du détergent amphotère au détergent non ionique étant généralement d'environ 1. Pour des concentrations en adjuvant se situant dans la

20 plage d'environ 15 à 25 % en poids, le détergent amphotère est présent par exemple en une proportion d'environ 6 à 10 % en poids, et le rapport du détergent amphotère au détergent non ionique est de préférence supérieur à 1, un rapport d'environ 1,2 à environ 1,6 étant particulièrement souhaité, les rapports supérieurs correspondant générale-

25 ment à des concentrations supérieures de sel adjuvant de détergence.

Le système de stabilisation des enzymes selon l'invention est un mélange de glycérine et d'un composé de bore choisi parmi l'acide borique, l'oxyde borique et

30 un borate de métal alcalin, capable de réagir avec la glycérine. Le poids du système stabilisant que contiennent les compositions détergentes avec adjuvant selon l'invention est compris entre environ 3 et 15 %, de préférence entre 4 et 10 % en poids. Les mélanges de glycérine et de

35 borax sont particulièrement intéressants pour parvenir à

la stabilité des enzymes, le rapport en poids de la glycérine au borax de ces mélanges stabilisants se situant généralement entre environ 1,2 et 3, un rapport d'environ 1,5 à 2,5 étant préféré. Par conséquent, la proportion préférée
5 de glycérine dans la composition va d'environ 3 à 7 %, et la proportion préférée de borax va d'environ 1 à 4 %, sur la base du poids de la composition.

Les enzymes protéolytiques alcalines convenant pour les compositions de l'invention comprennent les diverses préparations enzymatiques liquides du commerce destinées à être utilisées dans les compositions détergentes, des préparations enzymatiques en poudre étant également intéressantes à utiliser, bien que, en règle générale, elles soient moins commodes à incorporer dans les compositions détergentes liquides avec adjuvant de détergence.
15 Ainsi, des préparations enzymatiques liquides appropriées comprennent "Alcalase" et "Esperase" vendues par Novo Industries, Copenhague, Danemark, et "Maxatase" et "AZ-Protease" vendues par Gist-Brocades, Delft, Pays-Bas.

20 Parmi les préparations enzymatiques liquides appropriées du type α -amylase, on peut citer celles vendues par Novo Industries et Gist-Brocades sous les marques de fabrique "Termamyl" et "Maxamyl", respectivement. "Esperase" est particulièrement préféré pour les compositions de l'invention en raison de son activité optimisée
25 aux pH supérieurs correspondant aux compositions détergentes avec adjuvant de détergence. Les détergents non ioniques et amphotères synthétiques utilisés dans la mise en oeuvre de l'invention peuvent être n'importe lequel d'une grande diversité de tels composés bien connus et décrits en détail dans Surface Active Agents, Vol. II, par Schwartz, Perry and Berch, publié en 1958 par Interscience Publishers, dont les descriptions pertinentes sont citées à titre de référence dans le présent mémoire.

35 Les détergents non ioniques sont généralement

des composés lipophiles polyalcoylés dans lesquels le rapport hydrophile-lipophile souhaité est obtenu par l'addition d'un groupe poly(alcoxy inférieur) hydrophile à un motif lipophile. Dans le cas des compositions selon l'invention, le détergent non ionique utilisé est de préférence un poly(alcoxy inférieur)alcanol supérieur dans lequel le groupe alcanol comporte 10 à 18 atomes de carbone et dans lequel le nombre de moles d'oxyde d'alcoylène inférieur (de 2 ou 3 atomes de carbone) est compris entre 3 et 12. Parmi ces matières, on préfère utiliser celles dans lesquelles l'alcanol supérieur est un alcool gras supérieur de 11 ou 12 à 15 atomes de carbone et qui contiennent 5 à 8 ou 5 à 9 groupes alcoxy inférieur par mole. De préférence, l'alcoxy inférieur est le groupe éthoxy, mais dans certains cas, il peut être en mélange avec un groupe propoxy, celui-ci, s'il est présent, étant généralement un constituant mineur (moins de 50 %). Des exemples de tels composés sont ceux dans lesquels le groupe alcanol comporte 12 à 15 atomes de carbone et qui renferment environ 7 groupes oxyde d'éthylène par mole, par exemple Neodol^(R) 25-7 et Neodol 23-6.5, ces produits étant fabriqués par Shell Chemical Company, Inc. Le premier est un produit de condensation d'un mélange d'alcools gras supérieurs ayant en moyenne environ 12 à 15 atomes de carbone, avec environ 7 moles d'oxyde d'éthylène, et le dernier est un mélange correspondant dans lequel la teneur en atomes de carbone de l'alcool gras supérieur est de 12 à 13 et le nombre de groupes oxyde d'éthylène par mole est en moyenne d'environ 6,5. Les alcools supérieurs sont des alcanols primaires. D'autres exemples de ces détergents comprennent Tergitol^(R) 15-S-7 et Tergitol 15-S-9, tous deux étant des éthoxylates d'alcools secondaires linéaires fabriqués par Union Carbide Corporation. Le premier est un produit d'éthoxylation mixte d'un alcanol secondaire linéaire de 11 à 15 atomes de carbone avec 7 moles d'oxyde d'éthylène,

et le dernier est un produit analogue mais comportant 9 moles d'oxyde d'éthylène ayant réagi.

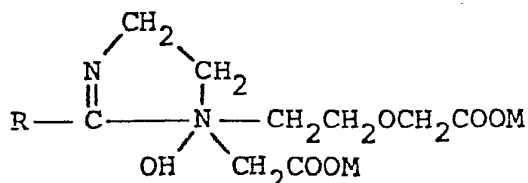
Sont également intéressants dans les compositions de la présente invention les composés non ioniques de poids moléculaire supérieur, par exemple Neodol 45-11, qui sont des produits de condensation analogues d'oxyde d'éthylène et d'alcools gras supérieurs, l'alcool gras supérieur ayant 14 ou 15 atomes de carbone et le nombre de groupes oxyde d'éthylène par mole étant d'environ 11.

Ces produits sont également fabriqués par Shell Chemical Company. D'autres détergents non ioniques utiles sont représentés par Plurafac B-26 (BASF Chemical Company), le produit de la réaction d'un alcool linéaire supérieur et d'un mélange d'oxydes d'éthylène et de propylène.

Dans les poly(alcoxy inférieur)alcanols supérieurs, le meilleur rapport des motifs hydrophiles et lipophiles est obtenu lorsque le nombre de groupes alcoxy inférieur est égal à environ 40 % à 100 % du nombre d'atomes de carbone de l'alcool supérieur, de préférence 40 à 60 % de ce nombre. Le détergent non ionique est constitué de préférence d'au moins 50 % des alcanols éthoxylés préférés. Les alcanols de poids moléculaire supérieur et divers autres composés détergents non ioniques normalement solides et surfactifs peuvent contribuer à la gélification de la composition détergente liquide et, par conséquent, on les évite normalement ou on ne les utilise qu'en quantité limitée dans les compositions de l'invention, bien qu'on puisse en utiliser des proportions mineures en raison de leurs propriétés de nettoyage, etc. En ce qui concerne les détergents non ioniques préférés et moins préférés, les groupes alcoyle présents sont de préférence linéaires, bien qu'on puisse accepter un certain degré de ramification, par exemple sur l'atome suivant l'atome terminal de carbone de la chaîne droite ou à deux atomes de carbone de cet atome terminal et loin de la chaîne éthoxy-

lée à condition que ce groupe alcoyle ramifié ait une longueur de chaîne non supérieure à trois atomes de carbone. Normalement, la proportion d'atomes de carbone dans une telle configuration ramifiée est mineure, et dépasse rarement 20 % de la teneur totale en atomes de carbone du groupe alcoyle. De façon similaire, bien que les groupes alcoyle linéaires qui sont reliés par leurs extrémités aux chaînes d'oxyde d'éthylène soient hautement préférables et soient considérés comme assurant la combinaison optimale de caractéristiques de pouvoir détergent, de biodégradabilité et de non-gélification, il peut se produire une liaison médiane ou secondaire à l'oxyde d'éthylène de la chaîne. Dans ce cas, cela porte habituellement sur une faible proportion seulement de ces groupes alcoyle, en général sur moins de 20 %, mais dans le cas par exemple des Tergitols susmentionnés, cette proportion peut être supérieure. Egalement, lorsque la chaîne d'oxyde d'alcoylène inférieur contient de l'oxyde de propylène, celui-ci constitue généralement moins de 20 %, et de préférence moins de 10 % de ladite chaîne.

Les détergents amphotères comprennent les carboxylates gras supérieurs, phosphates, sulfates et sulfonates qui contiennent un substituant cationique tel qu'un groupe amino, qui peut être quaternisé, par exemple avec un groupe alcoyle inférieur, ou une chaîne prolongée au groupe amino par condensation avec un oxyde d'alcoylène inférieur, par exemple l'oxyde d'éthylène. Des exemples de détergents amphotères appropriés comprennent les bêta-amino-dipropionates d'alcoyle, $RN(C_2H_4COOM)_2$; les bêta-amino-propionates d'alcoyle, $RN(H)C_2H_4COOM$; et les dérivés d'imidazole comportant une longue chaîne et ayant la formule générale :



Dans chacune de ces formules, R est un groupe acyclique hydrophobe contenant environ 8 à 18 atomes de carbone et M est un cation neutralisant la charge de l'anion.

Un détergent anionique peut éventuellement être
 5 utilisé en quantités mineures pour renforcer les composés détergents non ionique et amphotère des compositions détergentes liquides selon l'invention. En général, la quantité de détergent anionique est inférieure à environ 5 % en poids, et de préférence inférieure à environ 3 % en poids
 10 de la composition totale, en raison de la solubilité limitée de ces détergents dans les compositions détergentes liquides avec adjuvant. Les alcoylbenzène-sulfonates dans lesquels le groupe alcoyle renferme 10 à 18 atomes de carbone ont une solubilité particulièrement limitée dans les
 15 compositions selon l'invention et, par suite, il est préférable que les présentes compositions soient sensiblement dépourvues de tels composés afin d'éviter le risque d'une séparation des phases du produit.

Les détergents anioniques que l'on préfère uti-
 20 liser ici sont les alcools gras supérieurs sulfatés éthoxylés de formule $RO(C_2H_4O)_mSO_3M$ où R est un groupe alcoyle gras de 10 à 18 ou 20 atomes de carbone, m est compris entre 2 et 6 ou 8 (et a de préférence une valeur d'environ 1/5 à 1/2 le nombre d'atomes de carbone de R) et M est un
 25 cation formant un sel de solubilisation tel qu'un cation métal alcalin, ammonium, alcoylamino inférieur ou alcanol-amino inférieur, ou un (alcoyle supérieur)benzène-sulfonate dans lequel le groupe alcoyle comporte 10 à 15 atomes de carbone.

30 L'oxyde d'éthylène est l'oxyde d'alcoylène inférieur que l'on préfère pour le détergent du type alcoylate anionique, et sa proportion dans le (alcanol supérieur)-sulfate polyéthoxylé est de préférence de 2 à 5 moles de groupes oxyde d'éthylène par mole de détergent anionique,
 35 3 moles constituant la quantité que l'on préfère, en par-

ticulier lorsque l'alcanol supérieur comporte 11 ou 12 à 15 atomes de carbone. Afin de maintenir le rapport hydrophile-lipophile désiré, lorsque la teneur en atomes de carbone de la chaîne alcoylique se situe dans la partie inférieure de la plage de 10 à 18 atomes de carbone, la teneur en oxyde d'éthylène du détergent peut être réduite à environ 2 moles par mole, tandis que lorsque l'alcanol supérieur présente 16 à 18 atomes de carbone et se trouve dans la partie supérieure de la plage, le nombre de groupes oxyde d'éthylène peut être augmenté à 4 ou 5 et, dans certains cas, jusqu'à 8 ou 9. De façon similaire, le cation de formation de sels peut être modifié pour obtenir la meilleure solubilité. Ce peut être tout métal ou radical de solubilisation approprié, mais il s'agit le plus souvent d'un métal alcalin, par exemple de sodium, ou d'ammonium. Si l'on utilise des groupes alcoylamine ou alcanolamine inférieurs, les groupes alcoyle et alcanols comportent généralement 1 à 4 atomes de carbone, et les amines et les alcanolamines peuvent être mono-, di- et trisubstituées, par exemple la monoéthanolamine, la diisopropanolamine et la triméthylamine. Un alcool-sulfate détergent polyéthoxylé préféré est disponible à la Société Shell Chemical Company et commercialisé sous la désignation Neodol 25-3S.

Les sels adjuvants de détergence sans phosphate sont utilisés dans les compositions de la présente invention en des proportions comprises entre environ 5 et 25 %, et de préférence d'environ 10 à 20 % en poids. Des exemples particuliers d'adjuvants minéraux de détergence hydrosolubles sans phosphore comprennent les carbonates, bicarbonates et silicates minéraux hydrosolubles. On préfère en particulier ici les carbonates, bicarbonates et silicates de métaux alcalins, par exemple de sodium et de potassium.

Les adjuvants organiques hydrosolubles sont également utiles et comprennent les polyacétates, carboxylates, polycarboxylates et polyhydroxysulfonates de métaux

alcalins, d'ammonium et d'ammonium substitué. Des exemples particuliers de polyacétates et polycarboxylates utilisés comme adjuvants de détergence comprennent les sels de sodium, potassium, lithium, ammonium et ammonium substitué
5 de l'acide éthylène-diaminetétraacétique, de l'acide nitrilotriacétique, des acides benzène-polycarboxyliques (c'est-à-dire penta- et tétra-), de l'acide carboxyméthoxysuccinique et de l'acide citrique.

Les proportions d'eau, le solvant principal des
10 compositions de la présente invention, sont généralement d'environ 30 à 85 %, de préférence de 45 % à 75 %, et mieux encore d'environ 60 à 70 % en poids de la composition liquide.

Les agents fluorescents d'avivage optique utilisés dans les compositions détergentes liquides sont des
15 constituants importants des compositions détergentes actuelles qui confèrent un aspect brillant au linge et aux matières lavés, de sorte que le linge n'est pas seulement propre, mais donne également une impression de propreté.
20 Bien qu'il soit possible d'utiliser un seul agent d'avivage optique dans un but particulier dans les compositions détergentes liquides de l'invention, il est généralement souhaitable d'utiliser des mélanges d'agents d'avivage qui exercent des effets satisfaisants d'avivage sur le co-
25 ton, les "Nylons", les polyester et les mélanges de ces matières et qui sont également stables à l'égard de l'agent de blanchiment. Une description convenable de ces types d'agents d'avivage optique se trouve dans l'article "The Requirements of Present Day Detergent Fluorescent Whitening
30 Agents" de A.E. Siegrist, J. Am. Oil Chemists Soc., Janvier 1978 (volume 55). Cet article et le brevet US 3 812 041 du 21 Mai 1974 qui sont cités à titre de référence contiennent des descriptions détaillées d'une grande diversité d'agents d'avivage optique appropriés.

35 Parmi les agents d'avivage utiles dans les compo-

sitions détergentes liquides de la présente invention, on peut citer : Calcofluor 5BM (American Cyanamid) ; "Tinopal LPW (Ciba) ; SOF A-2001 (Ciba) ; CDW (Hilton-Davis) ; Phorwite RKH, Phorwite BBH et Phorwite BHC (Verona) ;

5 CSL, poudre, acide (American Cyanamid) ; FB 766 (Verona) ; Blancophor PD (GAF) ; UNPA (Geigy) ; Tinopal RBS 200 (Geigy).

Les compositions détergentes liquides peuvent contenir des adjuvants destinés à conférer des propriétés supplémentaires, fonctionnelles ou esthétiques. Des adju-

10 vants utiles comprennent les agents de mise en suspension ou d'antiredéposition, par exemple l'alcool polyvinylique, la carboxyméthyl-cellulose sodique, l'hydroxypropylméthyl-cellulose ; des épaississants, par exemple des gommes, alginates, gélose ; des agents renforçateurs de mousse,

15 par exemple le diéthanolamide laurique-myristique ; des destructeurs de mousse, par exemple les silicones ; des bactéricides, par exemple le tribromosalicylanilide, l'hexachlorophène ; des colorants ; des pigments (dispersables dans l'eau) ; des conservateurs ; des absorbeurs

20 de lumière ultraviolette ; des assouplissants de tissus ; des opacifiants, par exemple des suspensions de polystyrène ; et des parfums. Naturellement, ces matières seront choisies sur la base des propriétés désirées pour le produit terminé, de leur compatibilité avec les autres cons-

25 tituants, et de leur solubilité dans la composition liquide.

Les compositions liquides de l'invention sont efficaces et faciles à utiliser. Comparativement aux poudres détergentes pour le lavage du gros linge, on utilise

30 de bien plus petits volumes des liquides de l'invention pour obtenir un nettoyage comparable du linge sali. Par exemple, en utilisant une formulation préférée typique de la présente invention, il ne faut que 132 g ou une demi-tasse de liquide pour une cuve pleine d'une machine à laver

35 automatique à chargement par le dessus dans laquelle le

volume d'eau est de 55 à 75 litres ; et il en faut encore moins pour les machines à chargement par le devant. Ainsi, la concentration de la composition détergente liquide dans l'eau de lavage est de l'ordre d'environ 0,2 %. En général, la proportion de composition liquide dans la solution de lavage est comprise entre environ 0,05 et 0,3 %, de préférence entre 0,15 et 0,25 %. Les proportions des divers constituants de la composition liquide peuvent varier de façon correspondante. On peut obtenir des résultats équivalents en utilisant de plus fortes proportions d'une formulation plus diluée, mais la quantité supérieure nécessaire nécessitera un supplément d'emballage et sera généralement moins pratique pour l'utilisateur.

Exemple 1.

Les compositions détergentes liquides A-F contenant une enzyme, avec adjuvant de détergence, sont formulées comme indiqué ci-après au tableau I. Les pourcentages indiqués représentent des pourcentages en poids.

TABLEAU I

	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>	<u>F</u>
Alcool primaire éthoxylé en C ₁₂ -C ₁₅ (7 moles OE°/mole d'alcool)	5,5%	5,5%	5,5%	5,5%	5,5%	5,5%
Varion CADG ⁽¹⁾	21	21	21	21	21	21
Agent d'avivage	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Nitrilotriacétate de sodium	15	15	15	15	15	15
PBB ⁽²⁾	1	1	1	1	1	1
Parfum	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Enzyme protéolytique ⁽³⁾	1	1	1	1	1	1
Glycérine	--	5	5	5	5	--
Borax	--	1	2	3	--	3
H ₂ O	-----le reste-----					
Pour-cent d'activité de	-----					
l'enzyme au bout de 6 jours à 43°C	12	62	73	76	21	28

- (1) Une solution aqueuse à 32 % de coprah-amido-bétaïne vendue par Sherex Chemical Company.
- (2) Polar Brilliant Blue (Bleu Brillant Polaire) - une solution à 1 % de colorant actif.
- 5 (3) "Esperase" vendu par Novo Industries contenant 5 % d'enzyme, 75 % de propylèneglycol, le reste consistant en H₂O ayant une activité de 8,0 KNPU/g (kilo-unités de Novo Protease/g).

° Oxyde d'éthylène.

10 L'activité enzymatique des compositions A-F est éprouvée au bout de 6 jours de stockage à 43°C, le pourcentage d'activité par rapport à la valeur initiale étant indiqué sur le tableau I. Les compositions A, E et F sont les seules compositions qui ne contiennent pas de système
15 de stabilisation des enzymes selon l'invention, et elles manifestent une perte quasi-totale d'activité enzymatique au bout de 6 jours. Les compositions B, C et D reflètent la nette amélioration de la stabilité des enzymes attribuée à l'incorporation de glycérine et de borax dans la composition
20 détergente.

Les compositions A à F sont toutes des solutions homogènes transparentes à une seule phase qui conservent leur stabilité physique et leur transparence au bout de 6 mois de stockage à la température ambiante et à 43°C.

25 Exemple 2.

Les compositions détergentes liquides G et H contenant une enzyme et un adjuvant de détergence sont formulées essentiellement comme les compositions A à F, à la différence qu'on utilise le citrate de sodium comme sel
30 adjuvant de détergence à la place du NTA (nitrilotriacétate) de sodium. Les compositions sont indiquées ci-après au tableau II.

TABLEAU II

	<u>G</u>	<u>H</u>
Alcool primaire éthoxylé en C ₁₂ -C ₁₅ (7 moles OE/mole d'alcool)	5,5%	5,5%
5 Varion CADG ⁽¹⁾	21	21
Agent d'avivage	0,2	0,2
Citrate de sodium	13	13
PBB ⁽²⁾	1	1
Parfum	0,3	0,3
10 Enzyme protéolytique ⁽³⁾	1	1
Glycérine	--	5
Borax	--	3
H ₂ O	---le reste---	
Pour-cent d'activité de l'enzyme au		
15 bout de 6 jours à 43°C	26	95
(1) Une solution aqueuse à 32 % de coprah-amido-bétaïne vendue par Sherex Chemical.		
(2) Polar Brilliant Blue (Bleu Brillant Polaire) - une solution à 1 % de colorant actif.		
20 (3) "Esperase" vendu par Novo Industries contenant 5 % d'enzyme, 75 % de propylèneglycol, le reste étant H ₂ O ayant une activité de 8,0 KNPU/g (kilo-unités de Novo Protease/g).		

La composition H selon l'invention manifeste une
 25 activité enzymatique au bout de 6 jours de 95 %, compara-
 tivement à la composition G qui ne contient pas de système
 stabilisant des enzymes et perd presque les trois-quarts
 de son activité enzymatique.

Les compositions sont des solutions limpides à
 30 une seule phase qui restent physiquement stables au bout
 de six mois de stockage à la température ambiante et à
 43°C.

REVENDICATIONS

1. Composition détergente liquide aqueuse, stabilisée, limpide, à une seule phase, contenant une ou plusieurs enzymes et chargée d'un adjuvant, caractérisée en
5 ce qu'elle comprend :

(a) environ 3 à 10 % en poids d'un composé détergent non ionique tensio-actif ;

(b) environ 3 à 15 % en poids d'un composé détergent amphotère tensio-actif ;

10 (c) environ 5 à 25 % en poids d'un sel adjuvant de détergence hydrosoluble du type non phosphaté ;

(d) une quantité efficace d'une enzyme ou d'un mélange d'enzymes choisies dans le groupe comprenant des protéases et des alpha-amylases alcalines ;

15 (e) environ 3 à 15 % en poids d'un système de stabilisation des enzymes consistant essentiellement en (i) de la glycérine et (ii) un composé de bore choisi entre l'acide borique, l'oxyde borique et les borates de métaux alcalins, capable de réagir avec la glycérine ; et

20 (f) environ 30 à 85 % en poids d'eau.

2. Composition détergente selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit composé détergent non ionique est un alcanol en C_{10} - C_{18} hydrosoluble comportant un ou plusieurs groupes alcoxy en C_2 - C_3 .

25 3. Composition détergente selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit sel adjuvant de détergence est le citrate de sodium.

4. Composition détergente selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit sel adjuvant de détergence
30 est le nitrilotriacétate de sodium.

5. Composition détergente selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient moins d'environ 5 % en poids d'un composé détergent anionique tensio-actif.

6. Composition détergente selon la revendication
35 1, caractérisée en ce qu'elle est sensiblement exempte de

détergent anionique du type (alcoyle en $C_{10}-C_{18}$) benzène-sulfonate.

7. Composition détergente selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit composé de bore est un borate de métal alcalin.

8. Composition détergente selon la revendication 7, caractérisée en ce qu'elle contient environ 3 à 7 % en poids de ladite glycérine et environ 1 à 4 % en poids dudit borate de métal alcalin.

9. Composition détergente selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle est sensiblement exempte de sel adjuvant de détergence de type phosphate.

10. Composition détergente selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit borate de métal alcalin est le borax.

11. Composition détergente selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit sel adjuvant de détergence est présent en une proportion d'environ 10 à 20 % en poids.

12. Procédé de lavage, caractérisé en ce qu'il consiste à mettre en contact les tissus tachés et/ou salis à lessiver avec une composition détergente liquide à une seule phase, limpide, avec adjuvant et contenant une ou plusieurs enzymes, comprenant :

(a) environ 3 à 10 % en poids d'un composé détergent non ionique tensio-actif ;

(b) environ 3 à 15 % en poids d'un composé détergent amphotère tensio-actif ;

(c) environ 5 à 25 % en poids d'un sel adjuvant de détergence hydrosoluble, du type non phosphaté ;

(d) une quantité efficace d'une enzyme ou d'un mélange d'enzymes choisies entre les protéases alcalines et les alpha-amylases alcalines ;

(e) environ 3 à 15 % en poids d'un système de stabilisation des enzymes consistant essentiellement en

(i) de la glycérine et (ii) un composé de bore choisi

entre l'acide borique, l'oxyde borique et les borates de métaux alcalins, capable de réagir avec ladite glycérine ; et

(f) environ 30 à 85 % en poids d'eau.

5 13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le composé détergent non ionique est un alcanol en $C_{10}-C_{18}$ comportant un ou plusieurs groupes alcoxy en C_2-C_3 .

10 14. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que ladite composition contient moins d'environ 5 % en poids d'un composé détergent anionique tensio-actif.

15 15. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que ladite composition est sensiblement exempte de détergent anionique du type (alcoyle en $C_{10}-C_{18}$) benzène-sulfonate.

 16. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le composé de bore est un borate de métal alcalin.

20 17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que ladite composition contient environ 3 à 7 % en poids de ladite glycérine et environ 1 à 4 % en poids dudit borate de métal alcalin.

 18. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que ledit borate de métal alcalin est le borax.

25 19. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le sel adjuvant de détergence du type sans phosphate est présent dans la composition en une proportion d'environ 10 à 20 % en poids.



Société dite : COLGATE-PALMOLIVE COMPANY

Composition détergente liquide à une seule phase,
stabilisée, chargée d'adjuvant de détergence et
contenant des enzymes, et procédé de lavage
utilisant cette composition

ABREGE DU CONTENU TECHNIQUE DE L'INVENTION

L'invention fournit une composition détergente liquide stabilisée, avec adjuvant, à une seule phase, contenant une ou plusieurs enzymes.

Cette composition contient (a) environ 3 à 10 % en poids d'un composé détergent non ionique tensio-actif, (b) environ 3 à 15 % en poids d'un composé détergent amphotère tensio-actif, (c) environ 5 à 25 % en poids d'un sel adjuvant de détergence hydrosoluble du type non phosphaté, (d) une quantité efficace d'une enzyme ou d'un mélange d'enzymes choisies entre les protéases et alpha-amylases alcalines, (e) environ 3 à 15 % en poids d'un système stabilisant les enzymes consistant essentiellement en (i) de la glycérine et (ii) un composé de bore choisi entre l'acide borique, l'oxyde borique et les borates de métaux alcalins capable de réagir avec la glycérine ; et (f) environ 30 à 85 % en poids d'eau.

