



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Numéro de publication: **0 425 369 B1**

12

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

49 Date de publication du fascicule du brevet: **22.11.95** 51 Int. Cl.⁸: **C11D 3/22, C11D 3/00**

21 Numéro de dépôt: **90402983.2**

22 Date de dépôt: **23.10.90**

54 **Composition pour produits de lavage, son procédé de préparation et produit de lavage la contenant.**

30 Priorité: **23.10.89 FR 8913863**

43 Date de publication de la demande:
02.05.91 Bulletin 91/18

45 Mention de la délivrance du brevet:
22.11.95 Bulletin 95/47

84 Etats contractants désignés:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE

56 Documents cités:
EP-A- 0 215 637 DE-A- 2 023 944
DE-B- 2 023 977 FR-A- 2 063 914
US-A- 3 629 121 US-A- 3 803 285

73 Titulaire: **Roquette Frères**

F-62136 Lestrem (FR)

72 Inventeur: **Videau, Didier**
8, Place de Strasbourg
F-59000 Lille (FR)

Inventeur: **Gosset, Serge**
363, Chemin du Paradis
F-62136 Lestrem (FR)

74 Mandataire: **Koch, Gustave et al**
Cabinet PLASSERAUD
84, rue d'Amsterdam
F-75440 Paris Cédex 09 (FR)

EP 0 425 369 B1

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

La présente invention a pour objet une composition pour produits de lavage et son procédé de préparation. Elle vise également le produit de lavage contenant cette composition.

5 Depuis longtemps les phosphates jouent un rôle prépondérant dans les produits de lavage notamment en tant que séquestrants des cations qui forment des sels insolubles dans l'eau, en particulier les ions calcium et magnésium; les excellentes performances qu'ils permettent d'atteindre résident dans leur structure particulière.

10 Mais l'un des problèmes aigus auquel l'industrie des produits de lavage doit faire face, est le caractère très polluant desdits phosphates. En effet, leur présence dans les eaux usées provoque le phénomène bien connu de l'eutrophisation; et pour cette raison l'utilisation des phosphates dans les produits de lavage doit répondre à des contraintes notamment écologiques de plus en plus sévères.

15 Cet aspect écologique est d'autant plus marqué que les détergents puissants couramment employés et, en particulier, les produits utilisés dans les blanchisseries industrielles, contiennent des quantités élevées de phosphates pouvant dépasser 30%.

De nombreuses tentatives ont donc été faites pour supprimer en totalité ou au moins en partie les phosphates dans les produits de lavage.

A cet égard, le document antérieur EP-A-0 215 637 envisage l'utilisation de monosaccharides de type saccharose ou sorbitol dans un produit de lavage de préférence exempt de phosphates.

20 Dans le même ordre d'idées, le document FR-A-2 063 914 envisage, notamment au niveau des exemples, la substitution totale des phosphates par des dicarboxyamidons ou des dialdéhydoamidons.

Et le document US-A-3 803 285 décrit des compositions détergentes solides contenant des amidons pré-gélatinisés ou des dextrans à titre d'agents structurants ou de dissolution.

25 Il a également été proposé d'avoir recours, en tant qu'agent de remplacement total ou partiel des phosphates, à des zéolithes d'origine naturelle ou synthétique; ces produits sont bien connus pour leur pouvoir échangeur des cations, notamment du calcium et du magnésium, qui sont à l'origine de la dureté de l'eau et des problèmes d'incrustations minérales dans le linge.

Toutefois, si les zéolithes contribuent à l'élimination de ces cations, leur substitution totale aux phosphates ne permet pas d'atteindre un degré de lavage compatible avec les exigences de la pratique.

30 Aussi, pour améliorer la qualité du lavage de produits de lavage à base de zéolithe, il a été proposé de combiner celle-ci avec d'autres agents tels que, par exemple, les polymères acryliques (brevet FR 2.367.783) ou encore le nitrilotriacétate - NTA - (brevet EP 0.319.053).

35 Mais ces produits sont également décriés pour les problèmes soit de pollution, soit de toxicité qu'ils engendrent. En effet, les polyacrylates présentent l'inconvénient majeur d'être non biodégradables. Quant au NTA, il est soupçonné d'être cancérigène, ce qui a conduit certains pays à en interdire l'utilisation.

40 Il a enfin été proposé d'avoir recours, en tant que produits de substitution des phosphates, à des produits connus pour leur biodégradabilité, à savoir les gluconates ou glucoheptonates de métal alcalin. Ces produits ne permettant pas à eux seuls, dans les conditions, notamment de pH, traditionnellement rencontrées dans le domaine de la détergence, de complexer de manière suffisamment efficace le calcium, ils sont conventionnellement employés en association avec d'autres adjuvants de détergence.

45 Il existe, par conséquent, des compositions qui contiennent, en plus des susdits gluconates et/ou glucoheptonates, des métagélicates, des acides polycarboxyliques du type citrique ou acrylique, des phosphates ou encore des zéolithes. Mais ces compositions n'ont pas permis de répondre à toutes les exigences de la technique et, à titre d'exemple, on signale que, dans le cas des compositions comprenant des gluconates, des zéolithes et des phosphates, l'obtention de performances de lavage acceptables nécessite des teneurs en phosphate et en zéolithe incompatibles avec la protection de l'environnement. De plus, ces compositions entraînent une désactivation notoire des agents de blanchiment, dont notamment le perborate, employés couramment dans les produits lessiviels pour éliminer les taches oxydables.

50 Par conséquent, aucun des produits de lavage écologiquement acceptables qui existent à l'heure actuelle ne présente d'excellentes performances de lavage, tout en garantissant une bonne stabilité des agents de blanchiment.

L'invention a donc pour but de remédier aux inconvénients de l'art antérieur et de fournir des produits de lavage répondant mieux que ceux qui existent déjà aux diverses exigences de la pratique.

55 Et la Société Demanderesse a eu le mérite de trouver que ce but était atteint de façon tout à fait surprenante dès lors que, dans les produits de lavage du genre de ceux qui comportent au moins un phosphate et au moins une zéolithe, on remplace une proportion de 5 à 40% en poids de ces constituants par une proportion équivalente d'au moins un polysaccharide oxydé.

En conséquence, la composition pour produits de lavage conforme à l'invention est caractérisée en ce qu'elle comporte au moins un phosphate, au moins une zéolithe et au moins un polysaccharide oxydé, la proportion de polysaccharide oxydé représentant 5 à 40% en poids de la masse totale des trois constituants.

5 Le procédé de préparation de la composition conforme à l'invention pour produits de lavage est caractérisé par le fait que, dans une composition à base de phosphate et de zéolithe pour produits de lavage, on remplace une proportion de 5 à 40% en poids de ces constituants par une proportion équivalente d'au moins un polysaccharide oxydé.

10 Selon un mode de réalisation avantageux de la composition conforme à l'invention, le polysaccharide oxydé est un di-, un tri- ou un oligo- ou encore un polysaccharide oxydé choisi de préférence dans le groupe comprenant:

- les disaccharides oxydés possédant une fonction terminale de type aldonique,
- les trisaccharides oxydés, les oligosaccharides oxydés et les produits oxydés d'hydrolyse de l'amidon de la cellulose et des hémicelluloses comportant une fonction terminale de type aldonique, et
- 15 - le mélange des susdits polysaccharides oxydés.

Avantageusement, le polysaccharide oxydé est un hydrolysats d'amidon ayant un DE de 5 à 90 oxydé ou un sirop de glucose ayant un DE de 5 à 90 oxydé et dont l'indice d'acide I, qui est exprimé en nombre de grammes de fonction carboxylique pour 100 g de polysaccharide oxydé, et qui est donné par la formule:

$$20 \quad I = 100 \times \frac{\frac{DE}{180} \times 45}{100 + \frac{DE \times 218}{180} - DE},$$

25 est de 1 à 20 et, de préférence, compris entre 6 et 15.

On préfère tout particulièrement les polysaccharides oxydés qui ont un indice d'acide compris entre 8 et 14 et qui sont obtenus par oxydation d'hydrolysats d'amidon ou sirops de glucose ayant un DE compris entre 35 et 65.

30 Selon un autre mode de réalisation avantageux, le polysaccharide oxydé est un produit oxydé présentant, notamment de par son taux en sucres réducteurs, une bonne stabilité, en particulier au niveau de sa coloration, lorsque ledit produit oxydé est mis en oeuvre (lorsque l'on prépare le produit de lavage conforme à l'invention), à un moment quelconque et par exemple lors d'opérations d'atomisation, dans un environnement présentant un pH alcalin et/ou une température élevée, environnement apte à colorer (jaunissement plus ou moins prononcé) toute composition le contenant.

35 A ce titre, la Société Demanderesse a conçu et mis au point, en tant que produits nouveaux, des polysaccharides oxydés "stabilisés" présentant des taux peu élevés, généralement inférieurs à environ 0,6%, de préférence inférieurs à 0,1% et encore plus préférentiellement inférieurs à 0,05%, en sucres réducteurs.

40 En particulier, la Société Demanderesse a trouvé que les techniques d'hydrogénation appliquées à des polysaccharides oxydés, en particulier de type sirops de glucose oxydés ou hydrolysats d'amidon oxydés, permettaient d'obtenir de tels produits, notamment des produits oxydés présentant un taux pratiquement nul en sucres réducteurs, "stabilisés" quant à un éventuel jaunissement en présence d'un environnement (pH alcalin, température élevée) favorisant ce type de phénomène.

45 Par techniques d'hydrogénation, on entend les techniques d'hydrogénation catalytique mettant en oeuvre, en continu ou en discontinu, au moins un catalyseur choisi dans les groupes IB, IIIB, IVB, VI, VII et VIII du tableau périodique et notamment dans le groupe comprenant le nickel, le platine, le palladium, le cobalt, le molybdène et les combinaisons de ces métaux.

50 On fera tout particulièrement appel aux techniques d'hydrogénation utilisant, fixé ou non sur un support inerte, du nickel de Raney comme catalyseur et ce, en présence ou non d'une source additionnelle d'hydrogène.

D'autres techniques d'hydrogénation pourront être employées faisant appel, en l'absence de catalyseur d'hydrogénation, à des sources d'hydrogène autres que le gaz hydrogène, par exemple aux borohydrures de métaux alcalins, en particulier le borohydrure de sodium.

55 Les polysaccharides oxydés, en particulier de type hydrolysats d'amidon oxydé ou sirop de glucose oxydé, "stabilisés" à la suite de la mise en oeuvre de ces techniques d'hydrogénation, notamment ceux présentant un DE compris entre 5 et 90, un indice d'acide I compris entre 1 et 20 et "stabilisés" par hydrogénation catalytique, confèrent aux compositions et produits de lavage dans lesquels ils sont

introduits, des performances comparables à celles observées avec les mêmes produits oxydés mais non "stabilisés", voire des performances améliorées pour certains paramètres.

Selon un autre mode de réalisation avantageux de la susdite composition, celle-ci comprend:

- une proportion de 5 à 40% en poids, de préférence de 10 à 35% en poids de phosphate et, plus préférentiellement encore, de 20 à 30% en poids de phosphate,
- une proportion de 90 à 20% en poids, de préférence de 80 à 30% en poids de zéolithe et, plus préférentiellement encore, de 60 à 40% en poids de zéolithe,
- une proportion de 5 à 40% en poids, de préférence de 10 à 35% en poids et, plus préférentiellement encore, de 20 à 30% en poids de polysaccharide oxydé.

Selon un autre mode de réalisation avantageux de la susdite composition, le rapport pondéral entre d'une part la zéolithe et d'autre part le polysaccharide oxydé est compris entre 0,5/1 et 4/1, de préférence entre 1,5/1 et 2,5/1 et, plus préférentiellement encore, voisin de 2,0/1.

Le produit de lavage conforme à l'invention est caractérisé par le fait qu'il contient une proportion de 5 à 40% en poids, de préférence comprise entre 15 et 35% en poids d'une composition de lavage comportant au moins un phosphate, au moins une zéolithe et au moins un polysaccharide oxydé, la proportion de polysaccharide oxydé représentant environ 5 à environ 40% en poids de la masse totale des trois constituants de la composition.

Dans la pratique, le produit de lavage conforme à l'invention, lequel constitue un produit industriel nouveau, comprend également un ou plusieurs autres constituants choisis, en particulier, dans le groupe comprenant les agents détergents, les agents tensio-actifs, les agents antiredéposition, les agents oxydants, les agents structurants, les agents anticorrosion, les agents antimousse, les enzymes, les parfums, les colorants, les agents solubilisants.

Les agents détergents pourront, par exemples être choisis parmi les détergents anioniques synthétiques, tels que les sels hydrosolubles de métaux alcalins des sulfates et sulfonates organiques comprenant des radicaux alcoyle d'environ 8 à 22 atomes de carbone, comme par exemple les dodécylbenzène sulfonates de sodium ou de potassium.

Ils pourront également être choisis parmi les détergents non ioniques, tels que notamment les alcoylpolyglucosides ou les alcools gras éthoxylés.

Les agents oxydants, à savoir des produits susceptibles de libérer des ions peroxydes en quantité telle qu'ils permettent le blanchiment des taches de vin, de thé, de café, etc., pourront notamment être des perborates, des percarbonates, des persilicates ou des perphosphates de métaux alcalins, et en particulier le perborate de sodium.

Les agents structurants pourront, en particulier, être choisis parmi les sucres, les sucres hydrogénés et les mélanges quelconques de ceux-ci et notamment ceux constitués de ou contenant, au moins en partie, un monosaccharide tel que le glucose ou le fructose et/ou un disaccharide tel que le maltose ou le saccharose et/ou les produits d'hydrogénation de ceux-ci.

Les agents structurants pourront notamment être constitués de ou contenir, au moins en partie, du sorbitol et notamment se présenter sous la forme de produits hydrogénés obtenus par hydrogénation d'hydrolysats d'amidon ou de sirops de glucose.

En outre, le produit de lavage conforme à l'invention pourra contenir des adjuvants de détergence communément employés tels que l'acide polyacrylique (AP), l'acide nitrilotriacétique (NTA) et/ou leurs sels respectifs, notamment leurs sels de sodium.

Comme déjà indiqué plus haut, la Société Demanderesse a trouvé que, de façon surprenante et inattendue, les produits de lavage conformes à l'invention permettaient de remédier aux inconvénients des produits de l'art antérieur; en particulier, ils conduisent à des degrés de blanc très supérieurs.

Sans vouloir être liée par la théorie, la Société Demanderesse attribue l'excellence de ces performances à l'action stabilisante que jouent les polysaccharides oxydés vis-à-vis des agents oxydants.

Ce résultat est particulièrement marqué quand l'agent oxydant est un perborate, notamment de sodium, et que la composition conforme à l'invention comporte, en tant que polysaccharide oxydé, un sirop de glucose oxydé.

Se proposant, par conséquent, d'établir la composition ainsi que le produit de lavage conformes à l'invention, on s'y prend comme suit ou de façon équivalente.

On fait comporter à ladite composition au moins un phosphate, au moins une zéolithe et au moins l'un des polysaccharides définis plus haut.

En ce qui concerne le susdit phosphate, on a généralement recours à un mono- ou à un polyphosphate de préférence choisis dans le groupe constitué par l'orthophosphate, le pyrophosphate, le tripolyphosphate, l'hexamétaphosphate, le tripolyphosphate étant plus particulièrement préféré, notamment sous la forme de son sel de sodium.

Dans le cadre de la présente invention, le terme "zéolithe" comprend tous les matériaux échangeurs d'ions de type aluminosilicates, qu'ils soient de nature cristalline ou amorphe, d'origine naturelle ou synthétique.

De tels produits, bien connus de l'homme de l'art, sont, par exemple, disponibles dans le commerce sous les désignations "zéolithe A", "zéolithe B", "zéolithe X" ou "zéolithe HS".

On pourra notamment faire appel à un silicoaluminat de sodium cristallin de type "zéolithe A".

Pour préparer la composition pour produits de lavage conforme à l'invention, on met en présence, par exemple par mélange, les trois susdits constituants dans les proportions indiquées plus haut.

La composition ainsi établie, utile en particulier pour le lavage des textiles effectué en machine ou "à la main", est stable et constitue un produit industriel nouveau. Elle se présente préférentiellement sous la forme de particules s'écoulant librement, notamment sous la forme d'une poudre ou de granulés.

Sa préparation n'impose la mise en oeuvre d'aucun procédé et/ou appareillage autres que ceux communément employés par l'homme de l'art et peut, par exemple, faire appel aux techniques classiques de séchage de suspensions aqueuses par atomisation. Il en est de même de la préparation des produits de lavage conformes à l'invention.

La mise en présence d'au moins un phosphate, d'au moins une zéolithe et d'au moins un polysaccharide au sein de la composition pour produits de lavage conforme à l'invention, peut être opérée selon des modalités très diverses, sous forme de poudres, de liquides ou de mélanges poudres/liquides, en une ou plusieurs étapes.

On pourra, par exemple, apporter le phosphate à une "précomposition" se présentant déjà sous la forme de particules s'écoulant librement et associant zéolithe et polysaccharide oxydé.

Une telle précomposition pourra notamment être obtenue par granulation d'un mélange de zéolithe et de polysaccharide oxydé, par exemple sur un granulater de type AEROMATIC ou un granulater à assiettes.

A titre d'exemples, on indique ci-après cinq compositions conformes à l'invention, en précisant chaque fois le rapport

$$R = \frac{\text{zéolithe}}{\text{sirop de glucose oxydé}}$$

Dans ces cinq exemples,

- la formule de la zéolithe utilisée est $\text{Na}_2\text{O Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 4 \text{ à } 5$); il s'agit de la ZEOLITHE A,
- le sirop de glucose oxydé est celui obtenu par oxydation catalytique d'un sirop de glucose ayant un DE voisin de 40 ($I = 9$),
- le phosphate est le tripolyphosphate de Na.

Dans le tableau I, on a regroupé les proportions des trois constituants dans chacune des cinq compositions décrites à titre d'exemples et qui sont désignées respectivement par les lettres A, B, C, D et E.

TABLEAU I

Constituants	Composition (en %)				
	A	B	C	D	E
Tripolyphosphate de Na	15,63	6,25	15,63	25	15,63
Zéolithe	48,12	62,5	56,25	50	64,37
Sirop de glucose oxydé	36,25	31,25	28,12	25	20
Rapport R	1,33	2	2	2	3,2

Pour préparer le produit de lavage conforme à l'invention, on a recours aux constituants classiques des produits de lavage de l'art antérieur à base de phosphate et de zéolithe et on remplace l'ensemble constitué par le phosphate et la zéolithe par une proportion identique ou voisine de l'une des compositions conformes à l'invention.

EP 0 425 369 B1

Le produit de lavage ainsi établi se présente sous la forme de poudre; il est stable et constitue également un produit industriel nouveau.

A titre d'exemple, on donne ci-après (Tableau II) la constitution d'un produit de lavage selon l'art antérieur.

5

TABLEAU II

Constituant	Marque de fabrique ou formule	Société productrice	% en poids
10 savon de Marseille en copeaux	LE CHAT®	HENKEL	7
dodécyl benzène sulfonate		FLUKA	3,5
alcool cétyl stéarique	EMPILAN KN 11®	MARCHON	1,75
alcool éthoxylé	EMPILAN KC 7/L®	MARCHON	1,75
sulfate de sodium	Na ₂ SO ₄	PANREAC	10
15 méta-silicate de sodium	SiO ₂ Na ₂ O,5H ₂ O	PROLABO	10
carbonate de sodium	Na ₂ CO ₃	PANREAC	8
perborate de sodium	Na BO ₃ , 4H ₂ O	FLUKA	25
ZÉOLITHE A	Na ₂ O Al ₂ O ₃ 2SiO ₂ x H ₂ O (x = 4 à 5)	MONTEDISON	12
tripolyphosphate de sodium	Na ₅ P ₃ O ₁₀	RHONE-POULENC	20
20 carboxyméthylcellulose	BLANOSE 7M65®	AQUALON	1

Ce produit qui contient 32% d'additif de détergence (phosphate et zéolithe) est représentatif des formulations de mélange binaire tripolyphosphate-zéolithe selon l'art antérieur.

25

On a préparé par ailleurs cinq exemples de produits de lavage A₁, B₁, C₁, D₁, E₁ conformes à l'invention qui diffèrent du produit selon l'art antérieur par le remplacement des 32% de phosphate + zéolithe par respectivement chacune des compositions susdites A à E ou additifs de détergence, conformes à l'invention dont les constituants sont donc présents dans le produit de lavage dans les proportions indiquées au tableau III.

30

TABLEAU III

Constituants de l'additif de détergence	Produits de lavage (proportions en % en poids des constituants de l'additif de détergence)				
	A ₁	B ₁	C ₁	D ₁	E ₁
35 Tripolyphosphate de Na	5	2	5	8	5
Zéolithe A	15,4	20	18	16	20,6
40 Sirop de glucose oxydé	11,6	10	9	8	6,4

Pour mettre en évidence l'efficacité des compositions et, par voie de conséquence, des produits de lavage conformes à l'invention, on a effectué des essais comparatifs en utilisant, d'une part, le susdit produit de lavage selon l'art antérieur et, d'autre part, les cinq produits de lavage conformes à l'invention A₁ à E₁.

45

Ces essais comparatifs consistent en des essais de lavage qui ont été effectués à l'aide de machines à laver de marque WASCATOR FOM 71 à chargement frontal de 70 litres, les vitesses de rotation étant de 52 t/min au lavage et de 530 t/min à l'essorage.

Les essais sont réalisés aux trois températures suivantes: 40 °C, 60 °C et 90 °C.

50

Pour l'essai à 40 °C, on prévoit une montée en température de 15 minutes sous agitation réduite, puis un palier à 40 °C de 6 minutes sous agitation forte. Le cycle complet, c'est-à-dire y compris les remplissages, rinçages et essorages, dure 48 minutes.

Pour l'essai à 60 °C, on prévoit une montée en température de 18 minutes sous agitation réduite, puis un palier à 60 °C de 12 minutes sous agitation forte. Le cycle complet dure 65 minutes.

55

Pour l'essai à 90 °C, on prévoit une montée en température de 37 minutes sous agitation réduite, puis un palier à 90 °C de 12 minutes sous agitation forte. Le cycle complet dure 85 minutes.

Dans les trois essais, le volume d'eau de lavage est de 20 litres.

Trois lessives sont effectuées par température.

La dureté de l'eau est de 35 ° TH.

EP 0 425 369 B1

La charge de lavage est composée de 3,5 kg de pièces de tissu blanc (coton ou synthétique) dont les dimensions sont de 55 cm x 70 cm.

A chaque lavage, on fait comporter à une charge de 3,5 kg de pièces de tissu blanc, un ensemble de "tissus salis" de natures différentes et qui comportent des salissures prédéterminées et prédéposées sur ces tissus.

Dans la pratique, ces tissus "présalis" qui sont épinglés sur la charge de lavage, sont les suivants:

- 2 bandes de coton gris chacune constituée de trois morceaux cousus entre eux, à savoir un morceau de tissu de marque TEST-FABRIC (sali par un mélange d'huiles minérale et végétale et de noir de carbone), un morceau de tissu de marque KREFELD (sali par une huile animale et du noir de carbone) et un morceau de tissu de marque IEC (sali par une huile minérale et du noir de carbone),
- 2 bandes de tissus synthétiques gris de marque TEST-FABRIC du type acétate, acrylique, polyester et polyester/coton (salis par un mélange d'huiles minérale et végétale et de noir de carbone),
- 2 bandes de coton de marque EMPA 103 constituées de 8 morceaux cousus entre eux, à savoir:
 - un morceau de coton blanc (de type EMPA 221),
 - un morceau de coton gris (de type EMPA 101 sali par un mélange d'huile végétale et de noir de carbone),
 - un morceau de coton sali par du sang (de type EMPA 111),
 - un morceau de coton sali par du cacao (de type EMPA 112),
 - un morceau de coton sali par une tache mixte de lait, sang, noir de carbone (de type EMPA 116),
 - un morceau de coton écru (de type EMPA 222),
 - un morceau de coton sali par du vin (de type EMPA 114),
 - un morceau de coton sali par du noir au soufre (non utilisé dans les présentes mesures),
- 2 bandes de coton imprégnées de thé de marque KREFELD (réf. WFK 10G).

La dose de produit de lavage est de 7 g/l d'eau.

Pour apprécier la qualité du lavage, on a d'une part mesuré l'élimination de la salissure et des taches et, d'autre part déterminé l'effet des lavages sur le grisage, le jaunissement et le degré de blancheur.

Pour apprécier l'élimination de la salissure et des taches, on a procédé par photométrie (mesures de la quantité de lumière réfléchi par le tissu); on peut ainsi calculer les pourcentages d'enlèvement de la salissure. On utilise un dispositif de mesure de la réflexion de la lumière, commercialisé sous la marque ELREPHO 2000 par la Société Datacolor.

L'élimination de la salissure est exprimée par la formule

$$\text{Elimination en \%} = \frac{C - B}{A - B} \times 100 \quad (1)$$

dans laquelle:

- A = réflectance de l'échantillon blanc témoin,
- B = réflectance de l'échantillon sali témoin,
- C = réflectance de l'échantillon sali après essai.

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

Le nombre de mesures effectuées par tissu est de 4, soit 4 mesures (c'est-à-dire en quatre endroits différents sur un même morceau de tissu) x 3 lavages x 2 bandes de tissu = 24 mesures par salissure, par formulation et par température.

Concernant le grisage, le jaunissement et le degré de blancheur, on mesure l'effet cumulé de trois lavages (on utilise les dispositions de la norme NF T 73 601) sur trois coupons de coton blanc non sali EMPA 221 qui sont incorporés dans le bain de lavage. Sur chaque coupon, on effectue 4 mesures, ce qui donne donc 12 mesures par formulation et par température étudiée.

Si l'on désigne

- par Rgo, la composante trichromatique verte obtenue avant le lavage,
- par Rbo, la composante trichromatique bleue obtenue avant le lavage et
- par Rg et Rb, les mêmes mesures effectuées après le lavage,
- le grisage intrinsèque est donné par la formule

$$G = Rgo - Rg$$

EP 0 425 369 B1

- le jaunissement intrinsèque est donné par la formule

$$J = (Rg-Rgo) - (Rb-Rbo)$$

- 5 - le degré de blancheur est donné par la formule

$$BL = 3 (Rb-Rbo) - 2 (Rg-Rgo).$$

10 Dans les essais proprement dits qui vont à présent être décrites, on a étudié l'efficacité des produits de lavage conformes à l'invention successivement sur des salissures à base d'huile et de noir de carbone, puis sur les taches protéiniques et les taches oxydables et enfin on a déterminé le "degré de blanc" conféré par lesdits produits aux tissus traités.

15 **1. Taches produites par des mélanges d'huile minérale, végétale et/ou animale avec du noir de carbone.**

On a effectué les essais de lavage, d'une part, sur du coton gris et, d'autre part, sur des tissus synthétiques.

20 a) Essais sur coton gris

Par lavage, on a traité successivement chaque fois deux bandes de coton gris dont la provenance et le mode de salissure sont indiqués ci-après:

- 25 - Coton gris de marque TEST-FABRIC sali par un mélange d'huile minérale, d'huile végétale et de noir de carbone
- Coton gris de marque KREFELD sali par un mélange d'huile animale et de noir de carbone
- Coton gris de marque EMPA 101 sali par un mélange d'huile végétale et de noir de carbone
- Coton gris de marque IEC, EMPA 106 sali par un mélange d'huile minérale et de noir de carbone.

30 Ces quatre types de coton salis sont représentatifs des salissures pigmentaires insolubles liées au tissu par film gras, comme par exemple les cols de chemises, de vestes, les torchons et les taches grasses.

Les trois groupes d'essais réalisés respectivement à 40 ° C, 60 ° C et 90 ° C ont donné pour les produits A₁, B₁, C₁, D₁ et E₁ sur le plan de l'élimination de la salissure représentée par la formule susdite (1), les résultats réunis respectivement dans les tableaux IV, V et VI.

35 TABLEAU IV

(essais à 40 ° C)						
Type de tissu	Elimination de la salissure (en %)					
	Art antérieur	A ₁	B ₁	C ₁	D ₁	E ₁
TEST-FABRIC	44,9	37,1	39,8	38,3	43,1	43
KREFELD	70,4	71,2	71,7	69,3	73,1	71
IEC	44,2	46,7	44,0	42,5	45,4	44,1
EMPA	22,4	22,0	24,2	23,5	22,0	22,9
Moyenne	45,5	44,2	44,9	43,4	45,9	45,3

50

55

TABLEAU V

(essais à 60 ° C)						
Type de tissu	Elimination de la salissure (en %)					
	Art antérieur	A ₁	B ₁	C ₁	D ₁	E ₁
TEST-FABRIC	63	44,7	45,5	49,2	46,5	43,4
KREFELD	64,5	79,8	84,7	85,1	81,6	79,8
IEC	54,7	49,9	50,2	50,7	50,8	47,7
EMPA	37,6	28,1	29,1	29,4	32	28,4
Moyenne	55	50,6	52,4	53,6	52,7	49,8

TABLEAU VI

(essais à 90 ° C)						
Type de tissu	Elimination de la salissure (en %)					
	Art antérieur	A ₁	B ₁	C ₁	D ₁	E ₁
TEST-FABRIC	88	92,9	86,1	93,7	94,1	94,3
KREFELD	72,3	97,2	95,9	95,9	98,6	96,8
IEC	69,1	65,2	65	66	69,2	67,8
EMPA	53,9	47,2	42,4	47,9	46,5	48,6
Moyenne	70,8	75,6	72,3	75,9	77,1	76,9

Les salissures utilisées étant différentes pour chacun des tissus par l'apport des matières grasses (végétales, animales, minérales ou mixtes), elles donnent chacune une réponse différente. Néanmoins, leur moyenne donne une bonne idée de la salissure naturelle, et l'on constate alors que les formulations A₁, B₁, C₁, D₁ et E₁ donnent des résultats qui sont aussi bons que ceux du témoin.

Outre le pouvoir remarquable de stabilisation des agents oxydants que confère la composition conforme à l'invention, les produits lessiviels comportant cette susdite composition permettent de satisfaire à l'ensemble des critères requis en détergence.

b) Essais sur synthétique gris

Les tissus synthétiques utilisés ici sont des tissus du type acétate, acrylique, polyester (dacron) et polyester/coton (dacron/coton) de marque TEST-FABRIC; ils ont été salis par un mélange d'huile minérale et d'huile végétale avec du noir de carbone.

Les trois groupes d'essais réalisés respectivement à 40 ° C, 60 ° C et 90 ° C ont donné pour les produits A₁, B₁, C₁, D₁ et E₁ sur le plan de l'élimination de la salissure représentée par la formule susdite (1), les résultats étant réunis respectivement dans les tableaux VII, VIII et IX.

TABLEAU VII

(essais à 40 ° C)						
Type de synthétique	Elimination de la salissure (en %)					
	Art antérieur	A ₁	B ₁	C ₁	D ₁	E ₁
Acétate	86,9	83,1	85,2	84,9	85,2	84,5
Acrylique	53,2	55,1	56,4	58,9	59	57,7
Polyester	27,5	36,8	36,2	36,8	37,2	36,9
Polyester coton	61,5	53	56,9	58,1	59,8	59,2
Moyenne	57,3	57	58,7	59,7	60,3	59,6

TABLEAU VIII

(essais à 60 ° C)						
Type de synthétique	Elimination de la salissure (en %)					
	Art antérieur	A ₁	B ₁	C ₁	D ₁	E ₁
Acétate	81,1	85,6	84,1	86,6	68,8	82,4
Acrylique	71,2	71,9	74,5	69,9	71,5	70
Polyester	19,4	21,6	26,3	24,8	20,1	20,3
Polyester coton	60,7	51,9	52,7	53,7	54,6	53,9
Moyenne	58,1	57,7	59,4	58,8	58,8	56,6

TABLEAU IX

(essais à 90 ° C)						
Type de synthétique	Elimination de la salissure (en %)					
	Art antérieur	A ₁	B ₁	C ₁	D ₁	E ₁
Acétate	97,2	99,6	101,4	100,4	101,1	99,3
Acrylique	99,4	100,2	99,6	97,2	98,5	100,5
Polyester	37,6	35,8	32,2	28,9	35,3	34,3
Polyester coton	78,6	77,8	76,3	76,9	79,8	77,3
Moyenne	78,3	78,3	77,4	75,8	78,7	77,9

La moyenne des résultats illustre le comportement de produits conformes à l'invention à respectivement 40 ° C, 60 ° C et 90 ° C sur des tissus synthétiques. De même que sur le coton gris, les formulations A₁, B₁, C₁, D₁ et E₁ donnent des résultats aussi bons que le produit selon l'art antérieur et ce à toutes températures.

2. Taches protéiniques

L'action des produits conformes à l'invention sur les taches protéiniques est étudiée en utilisant des tissus du type coton de marque EMPA, à savoir: le tissu EMPA 111 sali par du sang, le tissu EMPA 112 sali par du cacao et le tissu EMPA 116 sali par un mélange de sang, de lait et de noir de carbone.

Ces salissures sont représentatives des taches du type sang, lait, oeuf, jus de viande, mayonnaise, sauces et analogues.

Un groupe d'essais réalisé à 40 ° C a donné pour les produits A₁, B₁, C₁, D₁ et E₁ sur le plan de l'élimination de la salissure représentée par la formule susdite (1), les résultats réunis dans le tableau X.

TABLEAU X

(essais à 40 ° C)						
Type de tissu	Elimination de la salissure (en %)					
	Art antérieur	A ₁	B ₁	C ₁	D ₁	E ₁
EMPA 111	47,4	50,2	50,6	51,6	52	48,4
EMPA 112	29	24,2	26,1	26,5	28,7	25,1
EMPA 116	10,3	11,4	12,6	12,2	12,7	12,4
Moyenne	28,9	28,6	29,8	30,1	31,1	28,6

EP 0 425 369 B1

La température de 40 °C a été choisie comme unique température de travail sur les taches protéiniques. En effet, s'agissant d'une formulation sans enzymes, on a choisi la température qui reflète le mieux les tendances actuelles du marché en matière de lavage.

On constate sur la moyenne des mesures que les formulations A₁, B₁, C₁, D₁ et E₁ donnent des résultats supérieurs ou égaux à ceux du produit selon l'art antérieur.

3. Taches oxydables

L'action des produits de lavage conformes à l'invention sur les taches oxydables est étudiée en utilisant les tissus suivants:

- coton de marque KREFELD 10 G sali par du thé
- coton de marque EMPA 222, c'est-à-dire du coton écru non sali
- coton de marque EMPA 114 sali par du vin.

Les susdits tissus sont sensibles à l'oxydation chimique; les taches provoquées sont celles que le blanchiment atténue ou fait disparaître (d'autres taches de ce type sont celles provoquées par les fruits, le café, les légumes et autres).

Les trois groupes d'essais réalisés respectivement à 40 °C, 60 °C et 90 °C ont donné pour les produits A₁, B₁, C₁, D₁ et E₁ sur le plan de l'élimination de la salissure représentée par la formule susdite (1), les résultats réunis respectivement dans les tableaux XI, XII et XIII.

TABLEAU XI

(essais à 40 °C)						
Type de coton	Elimination de la salissure (en %)					
	Art antérieur	A ₁	B ₁	C ₁	D ₁	E ₁
THE	16,6	10,2	12,7	13	11,5	12,4
COTON ECRU	1,9	5,5	5,6	4,9	5	4,7
VIN	30,7	31,2	29,6	29,5	31,4	30,7
Moyenne	16,4	15,6	16	15,8	15,9	15,9

TABLEAU XII

(essais à 60 °C)						
Type de coton	Elimination de la salissure (en %)					
	Art antérieur	A ₁	B ₁	C ₁	D ₁	E ₁
THE	31,5	39,6	41	47,8	41,5	39,4
COTON ECRU	12	14	16,7	16,9	15,4	12,9
VIN	43,6	46,7	47,5	53,4	49,7	45,1
Moyenne	29	33,4	35,1	39,4	35,5	32,5

TABLEAU XIII

(essais à 90 ° C)						
Type de coton	Elimination de la salissure (en %)					
	Art antérieur	A ₁	B ₁	C ₁	D ₁	E ₁
THE	61,2	89,7	89,4	88,7	87,9	80,7
COTON ECRU	22,8	48,4	44,9	45,3	47,4	39,6
VIN	71,8	97,7	93,5	96,8	98	93
Moyenne	51,9	78,6	75,9	76,9	77,8	71,1

La moyenne des résultats obtenus sur les taches de thé et de vin et sur le coton écreu reflète le comportement des produits essayés sur l'ensemble des taches de cette famille.

Ainsi à 40 ° C, les produits selon l'invention A₁, B₁, C₁, D₁ et E₁ donnent des résultats similaires à ceux des produits selon l'art antérieur.

Par contre, à 60 et 90 ° C, les produits selon l'invention sont beaucoup plus performants et donnent des résultats qui, par rapport au produit selon l'art antérieur, sont supérieurs de 36% dans le cas du produit C₁ à 60 ° C et de 51% dans le cas du produit A₁ à 90 ° C.

On a calculé pour chaque essai et pour chaque produit la variation exprimée en % de l'élimination de la salissure par rapport à l'élimination de la salissure obtenue avec le produit selon l'art antérieur et on a réuni les valeurs calculées dans le tableau XIV.

TABLEAU XIV

	Variation (en %) de l'élimination de la salissure par rapport au produit selon l'art antérieur				
	A ₁	B ₁	C ₁	D ₁	E ₁
40 ° C	- 4,8	- 2,4	- 3,6	- 3	- 3
60 ° C	15,1	21	35,8	22,4	12
90 ° C	51,8	46,2	48,1	49,9	36,9

4. Degré de blanc

On utilise du coton blanc non azuré de la marque EMPA 221 pour déterminer si un produit de lavage donné est apte à conserver, faire augmenter ou diminuer le degré de blancheur initial du tissu.

Les trois groupes d'essais réalisés respectivement à 40 ° C, 60 ° C et 90 ° C ont donné pour les produits A₁, B₁, C₁, D₁ et E₁ sur le plan du degré de blancheur donné par la formule susdite

$$BL = 3 (Rb - Rbo) - 2 (Rg - Rgo),$$

les résultats réunis dans le tableau XV.

TABLEAU XV

Essai à	Variation (en %) du degré de blancheur					
	Art antérieur	A ₁	B ₁	C ₁	D ₁	E ₁
40 ° C	2,5	2,5	2,9	2,6	2,7	2,4
60 ° C	8,3	8,3	8,6	8,6	8	8,2
90 ° C	12,3	15,3	15,9	13,8	18,5	17,9

On constate que, quelle que soit la température de l'essai, les produits de lavage A₁, B₁, C₁, D₁ et E₁ améliorent le degré de blancheur par rapport au produit selon l'art antérieur; on obtient, après le lavage, un tissu dont le degré de blancheur est supérieur à celui qu'il avait avant le lavage.

Tests utilisant des sirops de glucose oxydés ayant différents DE.

On a préparé par ailleurs quatre exemples de produits de lavage F₁, G₁, H₁ et K₁ conformes à l'invention.

Ces quatre produits de lavage diffèrent du produit selon l'art antérieur décrit précédemment par le remplacement des 32% de phosphate et de zéolithe par 8% de phosphate + 16% de zéolithe + 8% d'un sirop de glucose oxydé, ledit produit oxydé présentant respectivement:

- F₁ : un DE voisin de 21 (I = 5,0 environ)
- G₁ : un DE voisin de 38 (I = 8,8 environ)
- H₁ : un DE voisin de 48 (I = 11 environ)
- K₁ : un DE voisin de 60 (I = 13,3 environ).

Les produits de lavage F₁ à K₁ montrent globalement, par exemple lors de tests de lavage effectués à 60 ° C, des performances tout aussi remarquables que celles observées pour les produits A₁ à E₁ décrits précédemment, en particulier celles observées pour le produit D₁ dont le taux d'introduction en polysaccharide oxydé est égal à 8% en poids.

Revendications

1. Composition pour produits de lavage caractérisée par le fait qu'elle comporte au moins un phosphate, au moins une zéolithe et au moins un polysaccharide oxydé, la proportion de polysaccharide oxydé représentant 5 à 40% en poids de la masse totale des trois constituants.
2. Procédé de préparation de la composition selon la revendication 1, caractérisé par le fait que, dans une composition à base de phosphate et de zéolithe pour produits de lavage, on remplace une proportion de 5 à 40% en poids de ces constituants par une proportion équivalente d'au moins un polysaccharide oxydé.
3. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le polysaccharide oxydé est un di-, un tri-, un oligo- ou un polysaccharide oxydé choisi dans le groupe comprenant:
 - les disaccharides oxydés possédant une fonction terminale de type aldonique,
 - les trisaccharides oxydés, les oligosaccharides oxydés et les produits oxydés d'hydrolyse de l'amidon, de la cellulose et des hémicelluloses comportant une fonction terminale de type aldonique, et
 - le mélange des susdits polysaccharides oxydés.
4. Composition selon l'une des revendications 1 et 3, caractérisée par le fait que le polysaccharide oxydé est un hydrolysate d'amidon ayant un DE de 5 à 90 oxydé ou un sirop de glucose ayant un DE de 5 à 90 oxydé et dont l'indice d'acide I, qui est exprimé en nombre de grammes de fonction carboxylique pour 100 g de polysaccharide oxydé, et qui est donné par la formule:

$$I = 100 \times \frac{\frac{DE}{180} \times 45}{100 + \frac{DE \times 218}{180} - DE},$$

5

est de 1 à 20 et, de préférence, compris entre 6 et 15.

- 10 5. Composition selon l'une des revendications 1 et 3 à 4, caractérisée par le fait que le polysaccharide oxydé présente un indice d'acide compris entre 8 et 14 et est obtenu par oxydation d'un hydrolysate d'amidon ayant un DE compris entre 35 et 65.
- 15 6. Composition selon l'une des revendications 1 et 3 à 5, caractérisée par le fait que le polysaccharide oxydé présente un taux inférieur à 0,6%, de préférence inférieur à 0,1% et encore plus préférentiellement inférieur à 0,05%, en sucres réducteurs.
- 20 7. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que le polysaccharide oxyde est un produit stabilisé par hydrogénation catalytique d'un hydrolysate d'amidon ayant un DE de 5 à 90 oxydé ou d'un sirop de glucose ayant un DE de 5 à 90 oxydé et présentant un indice d'acide I compris entre 1 et 20.
- 25 8. Composition selon l'une des revendications 1 et 3 à 7, caractérisée par le fait que le phosphate est un mono- ou un polyphosphate choisi dans le groupe constitué par l'orthophosphate, le pyrophosphate, le tripolyphosphate, l'hexamétaphosphate.
- 30 9. Composition selon l'une des revendications 1 et 3 à 8, caractérisée par le fait que la zéolithe est un silico-aluminate de sodium constitué de préférence par celui connu sous la dénomination "ZEOLITHE A".
- 35 10. Composition selon l'une des revendications 1 et 3 à 4, caractérisée par le fait qu'elle comprend:
 - une proportion de 5 à 40% en poids, de préférence de 10 à 35% en poids de phosphate et, plus préférentiellement encore, de 20 à 30% en poids de phosphate,
 - une proportion de 90 à 20% en poids, de préférence de 80 à 30% en poids de zéolithe et, plus préférentiellement encore, de 60 à 40% en poids de zéolithe,
 - une proportion de 5 à 40% en poids, de préférence de 10 à 35% en poids de phosphate et, plus préférentiellement encore, de 20 à 30% en poids de polysaccharide oxydé.
- 40 11. Composition selon l'une des revendications 1 et 3 à 10, caractérisée par le fait que le rapport pondéral entre d'une part la zéolithe et d'autre part le polysaccharide oxydé est compris entre 0,5/1 et 4/1, de préférence entre 1,5/1 et 2,5/1 et, plus préférentiellement encore, voisin de 2,0/1.
- 45 12. Produit de lavage caractérisé par le fait qu'il contient une proportion de 5 à 40% en poids, de préférence comprise entre 15 et 35% en poids d'une composition de lavage comportant au moins un phosphate, au moins une zéolithe et au moins un polysaccharide oxydé, la proportion de polysaccharide oxydé représentant 5 à 40% en poids de la masse totale des trois constituants.
- 50 13. Produit de lavage selon la revendication 12, caractérisé par le fait qu'il comporte un agent détergent et/ou un agent tensio-actif et/ou un agent antiredéposition et/ou un agent oxydant et/ou un agent structurant et/ou un agent anticorrosion et/ou un agent antimousse et/ou une enzyme et/ou un parfum et/ou un colorant et/ou un agent solubilisant.

Claims

- 55 1. Composition for laundry materials characterized by the fact that it comprises at least one phosphate, at least one zeolite and at least one oxidized polysaccharide, the proportion of oxidized polysaccharide representing from 5 to 40% by weight of the total weight of the three constituents.

2. Process for the preparation of the composition according to claim 1, characterized by the fact that, in a composition based on phosphate and on zeolite for laundry materials, a proportion from 5 to 40% by weight of these constituents is replaced by an equivalent proportion of at least one oxidized polysaccharide.

5

3. Composition according to claim 1, characterized by the fact that the oxidized polysaccharide is an oxidized di-, tri-, oligo- or polysaccharide selected from the group comprising:

- the oxidized disaccharides comprising a terminal function of the aldonic type,
- the oxidized trisaccharides, the oxidized oligosaccharides and the oxidized hydrolysis products of starch, of cellulose and of hemicelluloses comprising a terminal function of the aldonic type, and
- the mixture of the abovesaid oxidized polysaccharides.

10

4. Composition according to one of claims 1 and 3, characterized by the fact that the oxidized polysaccharide is a starch hydrolysate having a DE from 5 to 90 oxidized or a glucose syrup having a DE from 5 to 90 oxidized and whose acid index I, which is expressed in number of grams of carboxylic function per 100 g of oxidized polysaccharide, and which is given by the formula:

15

$$I = 100 \times \frac{\frac{DE}{180} \times 45}{100 + \frac{DE \times 218}{180} - DE},$$

20

25 is from 1 to 20 and, preferably, comprised between 6 and 15.

5. Composition according to one of claims 1 and 3 to 4, characterized by the fact that the oxidized polysaccharide has an acid index comprised between 8 and 14 and is obtained by oxidation of a starch hydrolysate or glucose syrup having a DE comprised between 35 and 65.

30

6. Composition according to one of claims 1 and 3 to 5, characterized by the fact that the oxidized polysaccharide has a content in reducing sugars less than 0.6%, preferably less than 0.1% and still more preferably less than 0.05%.

35

7. Composition according to claim 6, characterized by the fact that the oxidized polysaccharide is a product stabilized by catalytic hydrogenation of a starch hydrolysate having a DE from 5 to 90 oxidized or of a glucose syrup having a DE from 5 to 90 oxidized and having an acid index I comprised between 1 and 20.

40

8. Composition according to one of claims 1 and 3 to 7, characterized by the fact that the phosphate is a mono- or a polyphosphate selected from the group comprising orthophosphate, pyrophosphate, tripolyphosphate, hexametaphosphate.

45

9. Composition according to one of claims 1 and 3 to 8, characterized by the fact that the zeolite is a sodium silico-aluminate preferably consisting of that known the trademark "ZEOLITHE A".

10. Composition according to one of claims 1 and 3 to 4, characterized by the fact that it comprises:

50

- a proportion from 5 to 40% by weight, preferably from 10 to 35% by weight of phosphate and still more preferably from 20 to 30% by weight of phosphate,
- a proportion from 90 à 20% by weight, preferably from 80 to 30% by weight of zeolite and still more preferably from 60 to 40% by weight of zeolite,
- a proportion from 5 to 40% by weight, preferably from 10 to 35% by weight of phosphate and still more preferably from 20 to 30% by weight of oxidized polysaccharide.

55

11. Composition according to one of claims 1 and 3 to 10, characterized by the fact that the weight ratio between on the one hand the zeolite and on the other hand the oxidized polysaccharide is comprised between 0.5/1 and 4/1, preferably between from 1.5/1 and 2.5/1 and still more preferably close to 2.0/1.

12. Laundry material characterized by the fact that it contains a proportion from 5 to 40% by weight, preferably comprised between 15 and 35% by weight of a washing composition comprising at least one phosphate, at least one zeolite and at least one oxidized polysaccharide, the proportion of oxidized polysaccharide representing from 5 to 40% by weight of the total weight of the three constituents.

5

13. Laundry material according to claim 12, characterized by the fact that it comprises a detergent agent and/or a surfactive agent and/or an antiredeposition agent and/or an oxidizing agent and/or a structural agent and/or an anticorrosion agent and/or an antifoaming agent and/or an enzyme and/or a perfume and/or a dye and/or a solubilizing agent.

10

Patentansprüche

1. Waschmittelzusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens ein Phosphat, mindestens einen Zeolith und mindestens ein oxidiertes Polysaccharid enthält, wobei das Verhältnis des oxidierten Polysaccharids 5 bis 40 Gew.-% der gesamten Masse der drei Bestandteile darstellt.

15

2. Verfahren zur Herstellung der Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in einer Zusammensetzung auf Basis von Phosphat und Zeolith für Waschmittelprodukte einen Anteil von 5 bis 40 Gew.-% dieser Bestandteile durch einen äquivalenten Anteil von mindestens einem oxidierten Polysaccharid ersetzt.

20

3. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das oxidierte Polysaccharid ein oxidiertes Di-, ein Tri-, ein Oligo- oder ein Polysaccharid ist, ausgewählt aus der Gruppe enthaltend:

- die oxidierten Disaccharide, welche eine endständige Funktion vom Aldontyp haben,
- die oxidierten Trisaccharide, die oxidierten Oligosaccharide und die oxidierten Hydrolyseprodukte der Stärke, der Zellulose und der Hemicellulosen mit einer terminalen Funktion vom Aldontyp und
- das Gemisch der obenerwähnten oxidierten Polysaccharide.

25

4. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß das oxidierte Polysaccharid ein Stärkehydrolysat mit einem DE von 5 bis 90, oxidiert, oder ein Glukosesirup mit einem DE von 5 bis 90, oxidiert, ist, und deren Säurezahl I, die ausgedrückt wird in Anzahl der Gramme der Car-boxylfunktion für 100 Gramm oxidiertes Polysaccharid und durch die Formel

30

$$I = 100 \times \frac{\frac{DE}{180} \times 45}{100 + \frac{DE \times 218}{180} - DE},$$

35

gegeben ist, von 1 bis 20, und vorzugsweise zwischen 6 und 15, beträgt.

40

5. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 und 3 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das oxidierte Polysaccharid eine Säurezahl zwischen 8 und 14 aufweist und durch Oxidation eines Stärkehydrolysats mit einem DE zwischen 35 und 65 erhalten wird.

45

6. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 und 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das oxidierte Polysaccharid einen Betrag von unter 0,6%, vorzugsweise unter 0,1%, und noch vorzugsweise unter 0,05% an reduzierenden Zuckern aufweist.

50

7. Zusammensetzung gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das oxidierte Polysaccharid ein Produkt ist, das durch katalytische Hydrierung eines Stärkehydrolysats mit einem DE von 5 bis 90, oxidiert oder aus einem Glukosesirup mit einem DE von 5 bis 90, oxidiert, besitzt und eine Säurezahl zwischen 1 und 20 aufweist.

55

8. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 und 3 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Phosphat ein Mono- oder ein Polyphosphat ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ortho-phosphat, Pyrophosphat, Tripolyphosphat, Hexametaphosphat.

9. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 und 3 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Zeolith ein Natriumsilicoaluminat ist, bestehend vorzugsweise aus dem unter der Bezeichnung "Zeolith A" genannten.
- 5 10. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 und 3 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie enthält:
- einen Anteil von 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 10 bis 35 Gew.-% Phosphat und noch bevorzugter von 20 bis 30 Gew.-% Phosphat,
 - 10 - einen Anteil von 90 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 80 bis 30 Gew.-% Zeolith und noch bevorzugter von 60 bis 40 Gew.-% Zeolith,
 - einen Anteil von 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 10 bis 35 Gew.-% und noch bevorzugter von 20 bis 30 Gew.-% oxidiertem Polysaccharid.
- 15 11. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 und 3 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis zwischen dem Zeolith einerseits, und dem oxidierten Polysaccharid andererseits, zwischen 0,5/1 und 4/1 und vorzugsweise zwischen 1,5/1 und 2,5/1, und noch bevorzugter in der Nähe von 2,0/1 liegt.
- 20 12. Waschmittelprodukt, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Anteil von 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 15 und 35 Gew.-% einer Waschmittelzusammensetzung enthält, die mindestens ein Phosphat, mindestens einen Zeolith und mindestens ein oxidiertes Polysaccharid enthält, wobei der Mengenanteil an oxidiertem Polysaccharid 5 bis 40 Gew.-% der Gesamtmasse der drei Bestandteile beträgt.
- 25 13. Waschmittelprodukt gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Detergens bzw. Waschhilfsmittel und/oder ein oberflächenaktives Mittel und/oder ein Wiederablagerungen verhinderndes Mittel und/oder ein Oxidationsmittel und/oder ein strukturbildendes Mittel oder ein Antikorrosionsmittel und/oder ein Antischaummittel und/oder ein Enzym und/oder ein Parfum und/oder ein Färbemittel und/oder ein löslichmachendes Mittel enthält.

30

35

40

45

50

55