



NUMERO DE PUBLICATION : 1000328A5

NUMERO DE DEPOT : 8700148

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

Classif. Internat.: C11D C01B

Date de délivrance : 25 Octobre 1988

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d' invention, notamment l' article 22;

Vu l' arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d' invention, notamment l' article 28;

Vu le procès verbal dressé le 19 Février 1987 à 10h00  
à l' Office de la Propriété Industrielle

## ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : INTEROX Société Anonyme  
Rue du Prince Albert 33, B-1050 Bruxelles(BELGIQUE)

représenté(e)(s) par : HERMANS Jean-Pierre, SOLVAY & CIE - Département Prop.  
Indus., Rue de Ransbeek, 310 - 1120 BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PARTICULES DE COMPOSES PEROXYGENES STABILISEES, PROCEDE POUR LEUR FABRICATION, ET COMPOSITIONS EN CONTENANT.

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l' invention, sans garantie du mérite de l' invention ou de l' exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeur(s).

Bruxelles, le 25 Octobre 1988  
PAR DELEGATION SPECIALE :

  
WUYTS L.  
Directeur.

Particules de composés peroxygénés stabilisées,  
procédé pour leur fabrication, et compositions en contenant

La présente invention concerne des particules de composés peroxygénés stabilisées, un procédé pour leur fabrication, ainsi que des compositions à action de blanchiment contenant ces particules.

5 Il est bien connu que des composés peroxygénés minéraux, notamment les percarbonates, perphosphates et peroxymonosulfates de métaux alcalins, peuvent être employés comme agents de blanchiment dans les mélanges détergents en poudre.

10 La stabilité au stockage de ces composés peroxygénés, surtout en atmosphère humide, et leur stabilité vis-à-vis des autres constituants des poudres détergentes est toutefois insuffisante.

15 On a tenté de remédier à ces inconvénients en utilisant le perborate de sodium tétrahydraté comme agent de blanchiment, parce qu'il est relativement stable à la décomposition dans un milieu détergent pulvérulent. Toutefois, la stabilité du perborate de sodium tétrahydraté se dégrade sérieusement lorsqu'il est stocké à des températures plus élevées.

20 Pour améliorer la stabilité au stockage des particules de composés peroxygénés minéraux, on a proposé de les additionner de divers types d'agents stabilisants, tels que des sels solubles de métaux alcalino-terreux, en particulier de magnésium (voir notamment brevet FR-A-776485 (INDUSTRIEEL MAATSCHAPPIJ VOORHEEN NOURY & VAN DER LANDE) et CHEMICAL TRADE JOURNAL AND CHEMICAL  
25 ENGINEER, 12 décembre 1952, page 1417 et 1418).

Cette addition n'a toutefois pas permis de résoudre de manière satisfaisante le problème de la stabilité au stockage de longue durée de ces composés peroxygénés à température relativement élevée.

La présente invention vise dès lors à fournir des particules de composés peroxygénés qui ne présentent pas les inconvénients des produits connus et qui sont particulièrement stables au stockage à température élevée.

5 La présente invention concerne à cet effet des particules de composés peroxygénés choisis parmi les persels de métaux alcalins, stabilisées par incorporation d'une combinaison d'ions métalliques comprenant des ions (1) magnésium et des ions (2) choisis parmi les ions aluminium et les ions zinc.

10 Les composés peroxygénés dont sont constituées les particules de l'invention sont tous les persels de métaux alcalins normalement instables. Parmi ceux-ci, les plus utilisés sont les perborates, les percarbonates, les perpyrophosphates, les pertripolyphosphates, les persilicates et les peroxymono-  
15 sulfates de métaux alcalins et plus particulièrement de sodium et de potassium. Les particules de composés peroxygénés stabilisées peuvent contenir un même type de persels ou un mélange de persels différents.

L'invention s'est révélée intéressante dans le cas de  
20 particules constituées des diverses formes de perborates de sodium, à savoir le perborate de sodium anhydre et les perborates mono-, tri- et tétrahydratés. L'invention s'est révélée particulièrement intéressante dans le cas des particules de perborates industriels, à savoir les mono- et tétrahydrates et  
25 tout spécialement dans le cas des particules de perborate de sodium tétrahydraté.

Les persels constituant les particules selon la présente invention peuvent être préparés de toute manière connue en soi. On peut par exemple les préparer par des procédés en lit fluide  
30 alimenté par des solutions du sel de métal alcalin précurseur et de peroxyde d'hydrogène (voir par exemple brevet US-A-4329244 (SOLVAY & Cie)). On peut encore utiliser d'autres méthodes de fabrication des persels basées par exemple sur leur cristallisation à partir de leurs solutions aqueuses. Le perborate de sodium  
35 hydraté, en particulier, peut être obtenu par cristallisation

d'une solution mixte de métaborate de sodium et de peroxyde d'hydrogène.

Les particules de composés peroxygénés sont, selon l'invention, stabilisées par incorporation d'une combinaison  
5 d'ions métalliques comprenant au moins deux types d'ions différents. Ces deux types d'ions différents sont, d'une part, des ions (1) magnésium et, d'autre part, des ions (2) qui sont choisis parmi les ions aluminium et les ions zinc.

10 La stabilisation des particules de composés peroxygénés est appréciée de manière générale par l'évolution de leur perte en oxygène actif : plus les particules sont stables, plus la perte en oxygène actif, exprimée en pourcentage de la teneur en oxygène actif initial, est faible.

Pour que la stabilité des particules de l'invention soit  
15 satisfaisante, il est avantageux qu'elles contiennent au moins 400 ppm (parties par million) d'ions (1), et de préférence au moins 500 ppm. Simultanément, il convient que les particules contiennent au moins 10 ppm d'ions (2), et de préférence au moins  
20 40 ppm.

Par ailleurs, la stabilité des particules de l'invention n'augmente plus de manière significative pour des teneurs en ions  
25 (1) supérieures à 1000 ppm environ et, simultanément, pour des teneurs en ions (2) supérieures à 100 ppm environ.

Les meilleurs résultats, en ce qui concerne la stabilité des  
25 particules de l'invention, ont été enregistrés lorsqu'elles comprennent une combinaison d'ions magnésium, à des teneurs comprises entre 500 et 800 ppm, et d'ions aluminium, à des teneurs comprises entre 40 et 80 ppm.

L'incorporation de la combinaison d'ions métalliques dans  
30 les particules de composés peroxygénés à stabiliser peut être réalisée par tout moyen connu.

Une technique préférée consiste à opérer en pulvérisant sur  
les particules de persels en mouvement une solution aqueuse (5)  
d'au moins un composé au moins partiellement hydrosoluble de  
35 magnésium et d'au moins un composé au moins partiellement hydro-  
soluble d'aluminium ou de zinc, et en évaporant l'eau. Cette

technique présente l'avantage de conduire à des particules de composés peroxygénés à la surface desquels les ions stabilisants (1) et (2) sont uniformément répartis.

Les composés au moins partiellement hydrosolubles utilisables pour la mise en oeuvre de la technique ci-dessus sont en général les sels des métaux concernés. Il peut s'agir de sels organiques ou de sels inorganiques, hydratés ou non.

Parmi les sels utilisables, on peut citer :

- les sels organiques, tels que les acétates et lactates, de magnésium, d'aluminium et de zinc; les benzoates d'aluminium et de zinc; les formates de magnésium et de zinc; le salicylate de magnésium; les butyrate, citrate et picrate de zinc;
- les sels inorganiques, tels que les nitrates et sulfates de magnésium, d'aluminium et de zinc; les bromures, chlorures et iodures de magnésium, d'aluminium et de zinc; les bromates, chromates et fluosilicates d'aluminium et de zinc; les iodate, molybdate et thiosulfate de magnésium; l'hypophosphite de zinc.

Des composés de magnésium, d'aluminium et de zinc préférés sont les sels inorganiques au moins partiellement hydrosolubles de ces métaux; parmi ces derniers, on préfère plus particulièrement, notamment pour des raisons d'accessibilité, faire usage des nitrates et sulfates de ces métaux et tout particulièrement des sulfates hydratés.

Il va de soi que l'utilisation de plusieurs composés différents de chacun des métaux concernés et/ou la mise en oeuvre de plusieurs solutions aqueuses contenant des ions métalliques différents entrent également dans le cadre de l'invention pour autant que l'on satisfasse à la condition essentielle de l'invention, à savoir que les particules de composés peroxygénés soient stabilisées par une combinaison des ions métalliques telle que définie plus haut.

Les solutions aqueuses (S) des composés des métaux concernés sont mises en oeuvre en général à une température légèrement inférieure, égale ou légèrement supérieure à celle des particules sur lesquelles elles sont pulvérisées. En général, la température

des solutions aqueuses est comprise entre la température des particules sur lesquelles elles sont pulvérisées et cette température plus ou moins 25°C.

5 La concentration dans les solutions aqueuses du ou des composés des métaux concernés est si possible proche de la concentration de saturation dans les conditions de mise en oeuvre de la solution. De cette manière, la quantité d'eau à évaporer est minimale. Pour le reste, les conditions générales de la pulvérisation sont évidemment choisies de manière à conférer aux  
10 particules de composé peroxygéné les teneurs en ions stabilisants (1) et (2) mentionnées plus haut.

Les températures auxquelles on opère la pulvérisation et l'évaporation sont évidemment choisies selon la nature du composé peroxygéné. Pendant ces opérations, les particules de composé  
15 peroxygéné sont maintenues à une température inférieure à la température de décomposition du composé peroxygéné et en général inférieure à 90°C. Pour l'évaporation, on utilise en général des températures comprises entre 30 et 80°C.

La pulvérisation peut être réalisée selon différentes  
20 techniques par exemple en lit fluidisé, sur sole tournante, dans un tambour rotatif ou dans tout autre dispositif analogue connu en soi.

L'évaporation peut se faire en même temps et dans la même enceinte que la pulvérisation ou dans un appareil distinct. On  
25 opère en général selon un procédé en continu. Un dispositif tel qu'un lit fluide ou tout autre dispositif connu en soi peut convenir. Dans ce cas, la température du lit fluidisé sera comprise entre 30 et 80°C.

L'utilisation d'un lit fluide s'est révélée particulièrement  
30 avantageuse, d'une part parce que la pulvérisation et l'évaporation sont réalisées simultanément dans le même appareil et d'autre part parce que cette technique permet l'obtention d'une répartition plus uniforme des ions stabilisants (1) et (2).

Comme gaz de fluidisation, on peut utiliser n'importe quel  
35 gaz inerte et en particulier l'air. Ce gaz peut être chauffé pour

maintenir la température du lit fluide à la valeur désirée. On peut aussi utiliser d'autres moyens de chauffage tels qu'un faisceau tubulaire placé dans le lit fluide.

5 On peut également opérer selon un procédé semblable mais en discontinu.

Les particules stabilisées selon l'invention contiennent de préférence des quantités extrêmement faibles d'ions stabilisants, ce qui leur assure une teneur en oxygène actif toujours élevée. D'autre part, comme les quantités de solutions aqueuses (S) mises  
10 en oeuvre sont faibles, l'évaporation nécessite peu de calories.

La présente invention concerne également les compositions de lavage ou de blanchiment contenant des particules d'au moins un composé peroxygéné stabilisées telles que décrites ci-dessus. De  
15 telles compositions contiennent en général outre le ou les composés peroxygénés, un ou plusieurs agents tensio-actifs choisis parmi les agents tensio-actifs cationiques, anioniques, non-ioniques, amphotères ou ampholytiques tels que par exemple ceux cités dans le livre "Surface Active Agents" de A.M. Schwarz  
20 et J.W. Perry ou dans "Encyclopedia of Surface Active Agents" Vol. I, 1961 et Vol. II, 1964 de I.P. Sisley et P.I. Wood, et un ou plusieurs auxiliaires de détergence appelés "builders" dont une des fonctions principales consiste à séquestrer les ions métalliques responsables de la dureté de l'eau tels que par  
25 exemple le tripolyphosphate de sodium, le nitrilotriacétate de sodium et les polyacrylates.

Ces compositions peuvent également contenir d'autres substances choisies en fonction du domaine spécial d'application de la composition. Parmi celles-ci on peut citer les activateurs des persels, les azurants optiques, les inhibiteurs de mousse,  
30 les enzymes, les inhibiteurs de ternissement et agents d'anti-redéposition des salissures, les désinfectants, les inhibiteurs de corrosion, les parfums, les colorants, les régulateurs de pH, les agents capables de libérer du chlore actif, etc.

Les particules de composés peroxygénés stabilisées suivant  
35 l'invention satisfont au test suivant. Elles ne perdent pas plus

de 8 % d'oxygène actif lorsqu'elles sont maintenues en solution dans l'eau (à raison de 30 g de composé peroxygéné par litre d'eau) à 60°C pendant 60 minutes. La teneur en oxygène actif des particules à l'issue du test est mesurée par la méthode au permanganate. Ce test est appelé ci-après Test S.

Les exemples ci-dessous illustrent l'invention.

Exemple 1

On met en oeuvre des particules de perborate de sodium tétrahydraté (PBS4) fabriquées par cristallisation d'une solution mixte de métaborate de sodium et de peroxyde d'hydrogène.

Ces particules de PBS4 sont ensuite séchées dans un sécheur en lit fluidisé. Avant leur entrée dans ce dernier, elles sont stabilisées par des combinaisons d'ions magnésium (1) et d'ions aluminium (2) incorporés par pulvérisation, sur les particules, d'une solution dans laquelle les ions (1) proviennent du sulfate de magnésium et les ions (2) du sulfate d'aluminium octadécihydraté  $[Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O]$ .

Dans le Tableau I ci-après sont rassemblés les caractéristiques et les résultats des essais effectués.

Tableau I

Essai	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Teneur en magnésium du PBS4 (ppm)	450	485	500	690	690	690	690	400	690	180
Teneur en aluminium du PBS4 (ppm)	40	70	40	40	70	80	10	70	0	70
Perte en oxygène actif du PBS4 avant stabilisation (%) (selon le test S)	16	18	25	22	22	22	22	21	22	13
Perte en oxygène actif du PBS4 après stabilisation par incorporation des ions Mg et Al (%) (selon le test S)	5	5	4	5	3	3	6	11	19	17

Les résultats des essais montrent que les PBS4 stabilisés dont les teneurs respectives en magnésium et en aluminium sont dans les zones préférées selon l'invention (essais A à G) ont une perte en oxygène actif, selon le test S, inférieure à 8 % en poids.

#### Exemple 2

On procède à la stabilisation de PBS4 comme indiqué à l'exemple 1, sauf que l'on incorpore, à la place d'ions aluminium, des ions zinc (par pulvérisation de sulfate de zinc heptahydraté) et des ions étain (par pulvérisation de chlorure d'étain dihydraté).

Dans le Tableau II ci-après, sont rassemblés les caractéristiques et les résultats des essais effectués.

Tableau II

Essai	K	L	M
Teneur en magnésium du PBS4 (ppm)	800	-	800
Teneur en zinc du PBS4 (ppm)	80	35	-
Teneur en étain du PBS4 (ppm)	-	-	40
Perte en oxygène actif du PBS4 avant stabilisation (%) (selon le test S)	21	21	21
Perte en oxygène actif du PBS4 après stabilisation (%) (selon le test S)	5	13	21

Les résultats des essais montrent que seul le PBS4 contenant à la fois des ions magnésium et zinc dans les quantités respectives préférées selon l'invention (essai K) ont une perte en oxygène actif, selon le test S, inférieure à 8 % en poids.

RE V E N D I C A T I O N S

1 - Particules de composés peroxygénés choisis parmi les persels de métaux alcalins, stabilisées par incorporation d'une combinaison d'ions métalliques, caractérisées en ce que la combinaison d'ions métalliques comprend des ions magnésium et des ions zinc.

2 - Particules selon la revendication 1, caractérisées en ce que les ions magnésium y sont contenus à raison d'au moins 400 ppm.

3 - Particules selon les revendications 1 et 2, caractérisées en ce que les ions zinc y sont contenus à raison d'au moins 10 ppm.

4 - Procédé pour la fabrication de particules de composés peroxygénés stabilisées selon les revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la combinaison d'ions métalliques est réalisée en pulvérisant sur les particules en mouvement une solution aqueuse d'au moins un composé au moins partiellement hydrosoluble de magnésium et d'au moins un composé au moins partiellement hydrosoluble de zinc et en évaporant l'eau.

5 - Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le composé de magnésium et le composé de zinc sont choisis parmi les sels inorganiques au moins partiellement hydrosolubles de ces métaux.

6 - Compositions de lavage ou de blanchiment contenant des particules de composés peroxygénés selon l'une des revendications 1 à 3.



Office européen  
des brevets

**RAPPORT DE RECHERCHE**  
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2  
de la loi belge sur les brevets d'invention  
du 28 mars 1984

Numéro de la demande  
nationale :

BE 87 00 148

BO 85

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. 4)
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 99, 1983, page 112, résumé no. 55833y, Columbus, Ohio, US; & JP-A-58 74 508 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO. INC.) 06-05-1983 * En entier *	1-6	C 11 D 3/39 C 01 B 15/00
X	--- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 99, 1983, page 112, résumé no. 55834z, Columbus, Ohio, US; & JP-A-58 74 506 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO. INC.) 06-05-1983 * En entier *	1-6	
X	--- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 99, 1983, page 126, résumé no. 90389e, Columbus, Ohio, US; & JP-A-58 74 507 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO. INC.) 06-05-1983 * En entier *	1-6	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 4)
A	DE-C- 812 248 (DEGUSSA) * Revendications *	1	C 11 D C 01 B
A	FR-A-2 229 766 (PROCTER & GAMBLE) * Revendications *	1	
A	FR-A-2 453 212 (UNILEVER) * Page 3, lignes 2-15 *	1	
Date d'achèvement de la recherche		02-11-1987	Examineur GOLLER P.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		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	
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		& : membre de la même famille, document correspondant	

OEB Form 1503 03/82

ABSENCE D'UNITÉ D'INVENTION

La présente demande ne satisfait pas à l'exigence relative à l'unité d'invention et concerne plusieurs inventions ou pluralités d'inventions, à savoir

1. Revendications :
2. Revendications :
3. Revendications :
4. Revendications :

Le présent rapport de recherche a été établi de façon complète pour les parties de la demande qui se rapportent à l'invention ou pluralité d'inventions mentionnée dans les revendications à .....

ETENDUE DE LA RECHERCHE

Compte tenu des documents considérés comme pertinents, le présent rapport de recherche a été établi de façon complète pour les parties de la demande qui se rapportent à l'invention ou pluralité d'inventions mentionnée en premier lieu dans les revendications, à savoir les revendications à ...

Les éléments figurant dans les

1. Revendications :
2. Revendications :
3. Revendications :
4. Revendications :

n'ont été pris en considération que dans le cadre de la recherche relative aux caractéristiques de l'invention ou de la pluralité d'inventions mentionnée en premier lieu dans les revendications.

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE RELATIF A LA DEMANDE

DE BREVET BELGE NO.

BE 8700148 (BO 0000085)

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus. Lesdits membres sont ceux contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 14/11/87

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevets	Date de publication
DE-C- 812248		Aucun	
FR-A- 2229766	13/12/74	NL-A- 7406437 BE-A- 814939 DE-A- 2422691 AU-A- 6883374 GB-A- 1456591 JP-A- 50052375	18/11/74 13/11/74 05/12/74 13/11/75 24/11/76 09/05/75
FR-A- 2453212	31/10/80	BE-A- 882667 NL-A- 8001929 DE-A- 3012922 GB-A, B 2048930 AU-A- 5718180 JP-A- 55137199 US-A- 4259200 CA-A- 1135589 SE-A- 8002599 AU-B- 534919 CH-A- 642678	06/10/80 08/10/80 23/10/80 17/12/80 09/10/80 25/10/80 31/03/81 16/11/82 07/10/80 23/02/84 30/04/84

Pour tout renseignement concernant cette annexe :  
voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No. 12/82