

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 575 490

(21) N° d'enregistrement national :

85 19510

(51) Int Cl⁴ : C 11 D 1/722, 3/00; D 06 F 39/02.

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 31 décembre 1985.

(71) Demandeur(s) : Société dite : COLGATE-PALMOLIVE
COMPANY. — US.

(30) Priorité : US, 31 décembre 1984, n° 687,815.

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 27 du 4 juillet 1986.

(72) Inventeur(s) : Trazollah Ouhadi, Guy Broze, Louis Dehan
et Danielle Bastin.

(60) Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

(73) Titulaire(s) :

(54) Composition détergente liquide de blanchissage contenant un éther monoalkylique d'alkylène-glycol et son procédé
d'utilisation.

(57) L'invention concerne une composition détergente liquide
de blanchissage et son procédé d'utilisation.

Ladite composition comprend une suspension d'un sel adju-
vant de détergence dans un surfactif liquide non ionique, et
elle contient une quantité d'éther monoalkylique en C₁-C₅ de
mono- ou polyalkylène-glycol en C₂-C₃ suffisante pour réduire
la viscosité de la composition tant en l'absence d'eau que
lorsqu'elle vient au contact de l'eau.

Domaine d'application : détergents.

FR 2 575 490 - A1

D

La présente invention concerne des compositions détergentes liquides de blanchissage. Plus particulièrement, la présente invention concerne des compositions détergentes liquides non aqueuses de blanchissage qui peuvent être facilement versées et qui ne se gélifient pas lorsqu'elles sont ajoutées à de l'eau, ainsi que l'utilisation de ces compositions pour le nettoyage des tissus salis.

Les compositions détergentes liquides non aqueuses pour le blanchissage du gros linge sont bien connues en pratique. Par exemple, des compositions de ce type peuvent comprendre un surfactif liquide non ionique dans lequel sont dispersées des particules d'adjivant de détergence, comme le montrent par exemple les brevets des E. U. A. N° 4 316 812 ; N° 3 630 929 ; N° 4 264 466 et les brevets britanniques N° 1 205 711 ; N° 1 270 040 et N° 1 600 981.

Les détergents liquides sont souvent considérés comme étant plus commodes à utiliser que les produits secs en poudre ou en particules et, par conséquent, ils ont obtenu un succès notable auprès des consommateurs. Ils peuvent être facilement dosés, ils se dissolvent rapidement dans l'eau de lavage, ils peuvent être appliqués facilement en solutions ou dispersions concentrées sur des parties salies de vêtements à nettoyer et ils ne dégagent pas de poussière, et en général ils occupent moins de place à l'entreposage. En outre, les formulations des détergents liquides peuvent contenir des matières qui ne pourraient pas supporter des opérations de séchage sans se détériorer, matières qu'il est souvent souhaitable d'utiliser dans la fabrication de produits détergents sous forme de particules. Bien qu'ils possèdent de nombreux avantages par rapport aux produits solides en unités discrètes ou en particules, les détergents liquides présentent souvent également certains inconvénients inhérents, qui doivent être éliminés pour produire des produits détergents acceptables commercia-

lement. Ainsi, certains de ces produits se séparent à l'entreposage et d'autres se séparent au refroidissement et ne se redispersent pas facilement. Dans certains cas, la viscosité du produit se modifie et il devient, 05 soit trop épais pour être versé, soit fluide au point de ressembler à de l'eau. Certains produits limpides deviennent opaques et d'autres se gélifient au repos.

La Demanderesse a étudié intensivement le comportement rhéologique des systèmes à base de surfactif liquide non ionique avec et sans matière particulaire en suspension. Les compositions détergentes liquides non aqueuses à adjuvant de détergence pour le blanchis- 10 sage et les problèmes de gélification associés aux surfactifs non ioniques ainsi que de dépôt de l'adjuvant de détergence et d'autres additifs de blanchissage en suspension ont présenté un intérêt particulier. Ces 15 considérations ont une influence, par exemple, sur l'aptitude du produit à être versé, sur sa dispersabilité et sa stabilité.

20 Le comportement rhéologique des détergents liquides non aqueux à adjuvant de détergence pour le blanchissage peut être assimilé au comportement rhéologique des peintures, les particules d'adjuvant de détergence en suspension correspondant au pigment minéral 25 et le surfactif liquide non ionique correspondant au véhicule de peinture non aqueux. Pour simplifier, au cours de la description qui suit, les particules en suspension, par exemple d'adjuvant de détergence, se- ront parfois désignées par "pigment".

30 On sait que l'un des problèmes majeurs ren-contrés avec les peintures et les détergents liquides à adjuvant de détergence pour le blanchissage est leur stabilité physique. Ce problème provient du fait que la densité des particules de pigment solide est supé- 35 rieures à la densité de la matrice liquide. Par consé- quent, les particules ont tendance à se sédimentier se- lon la loi de Stoke. Deux solutions de base existent,

pour résoudre le problème de la sédimentation : augmenter la viscosité de la matrice liquide et réduire la taille des particules solides.

Par exemple, on sait que de telles suspensions peuvent être stabilisées à l'encontre d'un dépôt par l'addition d'épaississants ou de dispersants minéraux ou organiques, comme par exemple des matières minérales à très grande surface spécifique, par exemple la silice finement divisée, les argiles, etc., des épaississants organiques tels que les éthers de cellulose, les polymères acryliques et d'acrylamide, les polyélectrolytes, etc. Cependant, de telles augmentations de la viscosité des suspensions sont naturellement limitées par la nécessité que la suspension liquide puisse être facilement versée et s'écoule facilement, même à basse température. En outre, ces additifs ne contribuent pas au pouvoir de nettoyage de la formulation.

Le broyage destiné à réduire la dimension particulaire est plus avantageux et présente deux conséquences principales :

1. La surface spécifique du pigment est augmentée, et, par conséquent, le mouillage des particules par le véhicule non aqueux (non ionique liquide) est proportionnellement amélioré.

2. La distance moyenne entre les particules de pigment est réduite avec une augmentation proportionnelle de l'interaction particule-à-particule. Chacun de ces effets contribue à augmenter la résistance à la gélification au repos et la limite d'écoulement de la suspension, alors que, dans le même temps, le broyage réduit considérablement la viscosité plastique.

Il s'est avéré que les suspensions liquides non aqueuses d'adjuvants de détergence, comme les polyphosphates, en particulier le tripolyphosphate de sodium (TPP), dans un surfactif non ionique se comportaient, du point de vue rhéologique, sensiblement selon l'équation

de Casson :

$$\sigma^{1/2} = \sigma_0^{1/2} + \eta_{\infty}^{1/2} \gamma^{1/2}$$

où γ est la vitesse de cisaillement,

05 σ est la tension de cisaillement,

σ_0 est la limite d'écoulement,

et η_{∞} est la "viscosité plastique" (viscosité apparente à une vitesse de cisaillement infinie).

La limite d'écoulement est la tension minimale nécessaire

10 pour réduire une déformation plastique (écoulement) de la suspension. Ainsi, en se représentant la suspension sous forme d'un réseau lâche de particules de pigment, si la tension appliquée est inférieure à la limite d'écoulement, la suspension se comporte comme un gel

15 élastique et il ne se produit pas d'écoulement plastique. Dès que la limite d'écoulement est dépassée, le réseau se brise en certains points et l'échantillon commence à s'écouler, mais avec une viscosité apparente très élevée. Si la tension de cisaillement est très su-

20 périeure à la limite d'écoulement, les pigments sont partiellement défloculés par cisaillement et la viscosité apparente diminue. Enfin, si la tension de cisaillement est très supérieure à la limite d'écoulement, les particules de pigment sont complètement défloculées par

25 cisaillement et la viscosité apparente est très faible, comme s'il n'y avait pas d'interaction entre particules.

Par conséquent, plus la limite d'écoulement de la suspension est élevée, plus la viscosité apparente à une faible vitesse de cisaillement est élevée et meilleures est la stabilité physique du produit.

En plus du problème de la sédimentation ou de la séparation des phases, les détergents liquides non aqueux pour le linge à base de surfactifs non ioniques liquides présentent l'inconvénient que les composés non ioniques ont tendance à se gélifier lorsqu'ils sont ajoutés à l'eau froide. Ceci est un problème particulièrement important au cours de l'usage habituel

des machines à laver automatiques domestiques européennes, pour lequel l'utilisateur place la composition détergente de blanchissage dans un compartiment de distribution (par exemple un bac distributeur) de la machine. Pendant le fonctionnement de la machine, le détergent se trouvant dans le bac est soumis à un courant d'eau froide qui le transfère dans la masse principale de la solution de lavage. En particulier au cours des mois d'hiver, lorsque la composition détergente et l'eau introduite dans le distributeur sont particulièrement froides, la viscosité du détergent augmente nettement et il se forme un gel. Ainsi, une partie de la composition n'est pas complètement entraînée hors du distributeur pendant le fonctionnement de la machine et un dépôt de composition s'accumule après des cycles répétés de lavage, nécessitant finalement que l'utilisateur balais le distributeur à l'eau chaude.

Le phénomène de gélification peut également être un problème chaque fois qu'on désire effectuer un lavage en eau froide comme cela peut être recommandé pour certains tissus synthétiques et délicats ou pour des tissus qui peuvent rétrécir dans de l'eau tiède ou chaude.

Des solutions partielles au problème de la gélification dans des compositions aqueuses sensiblement exemptes d'adjuvant de détergence ont été proposées et consistant, par exemple, à diluer le composé non ionique liquide avec certains solvants de réglage de viscosité et certains agents inhibant la formation de gel, par exemple des alcanols inférieurs, comme l'alcool éthylique (voir le brevet des E. U. A. N° 3 953 380), des formiates et adipates de métaux alcalins (voir brevet des E. U. A. N° 4 368 147), l'hexylène-glycol, le polyéthylène-glycol, etc.

En outre, ces deux brevets décrivent chacun l'utilisation, jusqu'à un maximum d'environ 2,5 %, de dérivés d'éther alkylique inférieur (C_1-C_4) des polyols

inférieurs (C_2 - C_3), par exemple l'éthylène-glycol, dans ces détergents liquides aqueux exempts d'adjvant de détergence, pour remplacer une partie de l'alcanol inférieur, par exemple l'éthanol, à titre de solvant de réglage de la viscosité. Les brevets des E. U. A. N° 4 111 855 et N° 4 201 686 sont consacrés à un effet similaire. Cependant, il n'est pas établi ni suggéré dans aucun de ces brevets que ces composés, dont certains sont disponibles dans le commerce sous le nom commercial Cellosolve(R), puissent agir efficacement comme agents de réglage de viscosité et d'inhibition de gélification pour des compositions non aqueuses à base de surfactif non ionique liquide, en particulier de telles compositions contenant des sels adjuvants de détergence en suspension, tels que les polyphosphates, et en particulier de telles compositions qui ne sont pas basées sur ou ne nécessitent pas des solvants du type alcanol inférieur comme agents de réglage de viscosité.

De plus, le brevet britannique N° 1 600 981 mentionne que dans des compositions détergentes non ioniques non aqueuses contenant des adjuvants de détergence en suspension avec l'aide de certains dispersants pour l'adjvant de détergence, comme de la silice finement divisée et/ou des composés contenant un groupe polyéther ayant des poids moléculaires d'au moins 500, il peut être avantageux d'utiliser des mélanges de surfactifs non ioniques, dont l'un remplit la fonction de surfactif et l'autre remplit la fonction de surfactif et en même temps réduit le point de goutte des compositions. Le premier est représenté, par exemple, par des alcools gras en C_{12} - C_{15} ayant 5 à 15 moles d'oxyde d'éthylène et/ou de propylène par mole. L'autre surfactif est représenté, par exemple, par des alcools gras linéaires en C_6 - C_8 ou ramifiés en C_8 - C_{11} ayant 2 à 8 moles d'oxyde d'éthylène et/ou de propylène par mole. Là encore, il n'est fait aucune mention que ces composés à chaîne à faible teneur en carbone puissent régler la viscosité

et empêcher une gélification des compositions non aqueuses de surfactifs non ioniques liquides pour gros lavages contenant un adjuvant de détergence en suspension dans le surfactif liquide non ionique.

05 On sait également modifier la structure des surfactifs non ioniques, afin d'optimaliser leur résistance à la gélification lors du contact avec l'eau, en particulier l'eau froide. Comme exemple de modification des surfactifs non ioniques, on est parvenu à un résultat particulièrement satisfaisant en acidifiant le groupe hydroxyle terminal de la molécule non ionique. Les 10 avantages offerts par l'introduction d'un acide carboxylique à l'extrémité du surfactif non ionique comprennent une inhibition de la gélification lors de la dilution ; 15 une diminution du point de goutte des surfactifs non ioniques ; et la formation d'un surfactif anionique par neutralisation dans la liqueur de lavage. On sait aussi optimaliser la structure non ionique pour minimiser la gélification, par exemple en réglant la longueur de 20 chaîne du fragment hydrophobe-lipophile et le nombre et la constitution des motifs d'oxyde d'alkylène (par exemple oxyde d'éthylène) du fragment hydrophile. Par exemple, on a constaté qu'un alcool gras en C₁₃ éthoxylé avec 8 molles d'oxyde d'éthylène ne présente qu'une tendance limitée 25 à la gélification.

Néanmoins, d'autres améliorations encore sont souhaitables, en ce qui concerne la stabilité, le réglage de la viscosité et l'inhibition de la gélification des compositions détergentes liquides non aqueuses.

30 Par conséquent, un but de l'invention est de fournir des compositions détergentes non aqueuses de blanchissage qui ne subissent pas de gélification lorsqu'elles sont mises au contact de l'eau ou ajoutées à l'eau, en particulier l'eau froide.

35 Un autre but de l'invention est de fournir des compositions détergentes liquides non aqueuses de blanchissage avec adjuvant de détergence qui sont stables

à l'entreposage, peuvent être versées facilement et sont dispersables dans l'eau froide, tiède ou chaude.

Un autre but de la présente invention est de formuler des compositions détergentes de blanchissage, 05 à surfactif liquide non ionique et à forte charge d'adjuvant de détergence, pour gros lavages, qui peuvent être versées à toutes températures et qui peuvent être dispersées de façon répétée à partir de l'unité de distribution de machines à laver automatiques du style européen sans encrasser ni obstruer le distributeur, même pendant les mois d'hiver.

Un but particulier de la présente invention est de fournir des suspensions de faible viscosité, stables, non gélifiantes d'une composition détergente 15 non ionique liquide non aqueuse de blanchissage pour gros lavages, renforcée au tripolyphosphate, qui comprennent une quantité d'un composé amphiphile de bas poids moléculaire qui est suffisante pour réduire la viscosité de la composition en l'absence d'eau et lors 20 du contact avec de l'eau froide.

Dans une forme de réalisation plus particulière, la présente invention fournit une composition liquide non aqueuse de nettoyage qui peut encore être versée à des températures inférieures à environ 5°C et 25 qui ne se gélifie pas lorsqu'elle est mise au contact d'eau ou ajoutée à l'eau à des températures inférieures à environ 20°C, la composition se composant d'un surfactif non ionique liquide et d'un éther mono(alkylique en C_1 à C_5) d'alkylène-glycol en C_2 à C_3 et étant sensiblement 30 exempte d'eau.

Selon un autre aspect, l'invention fournit un procédé pour distribuer une composition détergente liquide non ionique de blanchissage dans et/ou avec de l'eau froide sans qu'il se produise de gélification. En particulier, il est proposé un procédé pour remplir un récipient 35 d'une composition détergente liquide non aqueuse de blanchissage dans laquelle le détergent est constitué, au

moins de façon prédominante, d'un agent tensio-actif non ionique liquide et pour distribuer la composition depuis le récipient jusque dans un bain aqueux de lavage, la distribution étant effectuée en dirigeant un courant d'eau non chauffée sur la composition de manière que la composition soit véhiculée par le courant d'eau jusque dans le bain de lavage. Grâce à l'incorporation d'un composé amphiphile de bas poids moléculaire, c'est-à-dire un éther monoalkylique inférieur (C_1-C_5) d'alkylène-glycol en C_2-C_3 , la composition peut être aisément versée dans le récipient, même lorsque sa température est inférieure à la température ambiante. De plus, la composition ne subit pas de gélification lorsqu'elle vient au contact du courant d'eau et elle se disperse facilement en entrant dans le bain de lavage.

Les détergents organiques synthétiques non ioniques, utilisés dans la mise en œuvre de l'invention, peuvent être choisis parmi une grande diversité de tels composés qui sont bien connus et décrits par exemple en détail dans l'ouvrage Surface Active Agents, Vol. II, par Schwartz, Perry and Berch, publié en 1958 par Interscience Publishers et par McCutcheon dans Detergents and Emulsifiers, Annuel 1969, dont les descriptions sont citées ici à titre de référence. En général, les détergents non ioniques sont des composés lipophiles polyalkoxylés par un groupe poly(alkoxy inférieur) dans lesquels le rapport hydrophile-lipophile souhaité s'obtient par l'addition d'un groupe poly(alkoxy inférieur) hydrophile à un fragment lipophile. Une classe préférée du détergent non ionique utilisé est celle des alcanol supérieur-poly(alkoxy inférieur) dans lesquels l'alcanol comporte 10 à 18 atomes de carbone et le nombre de moles d'oxyde d'alkylène inférieur (2 ou 3 atomes de carbone) est de 3 à 12. Parmi ces matières, on préfère utiliser celles dans lesquelles l'alcanol supérieur est un alcool gras supérieur de 10 à 11 ou 12 à 15 atomes de carbone et qui contient 5 à 8 ou 5 à 9 groupes alkoxy inférieur par mole. De pré-

férence, le groupe alkoxy inférieur est le groupe éthoxy, mais dans certains cas, il peut avantageusement être mélangé avec le groupe propoxy, ce dernier, s'il est présent, étant généralement en proportion mineure (moins de 50 %). Des exemples de tels composés sont ceux dans lesquels l'alcanol comporte 12 à 15 atomes de carbone et qui contiennent environ 7 groupes oxyde d'éthylène par mole, par exemple Neodol 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 second est un mélange correspondant dans lequel la teneur en atomes de carbone de l'alcool gras supérieur est de 12 ou 13 et le nombre de groupes oxyde d'éthylène présente est en moyenne d'environ 6,5. Les alcools supérieurs sont des alcanols primaires. D'autres exemples de tels détergents comprennent Tergitol^(R) 15-S-7 et Tergitol 15-S-9, qui sont tous deux des alcools secondaires linéaires éthoxylés fabriqués par Union Carbide Corporation. Le premier est un produit d'éthoxylation mixte d'alcanol secondaire linéaire de 11 à 15 atomes de carbone avec sept moles d'oxyde d'éthylène et le second est un produit similaire mais où neuf moles d'oxyde d'éthylène ont réagi.

Sont également utiles dans les présentes compositions, à titre de composant du détergent non ionique, des composés non ioniques de poids moléculaire supérieur tels que Neodol 45-11, qui sont des produits de condensation similaires 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 composés non ioniques utiles sont représentés par la série Plurafac de BASF Chemical Company qui sont des produits réactionnels d'un alcool linéaire supérieur et d'un mélange

d'oxydes d'éthylène et de propylène, contenant une chaîne mixte d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène et terminés par un groupe hydroxyle. Des exemples comprennent Plurafac RA30 (un alcool gras en $C_{13}-C_{15}$ condensé avec 05 6 moles d'oxyde d'éthylène et 3 moles d'oxyde de propylène), Plurafac RA40 (un alcool gras en $C_{13}-C_{15}$ condensé avec 7 moles d'oxyde de propylène et 4 moles d'oxyde d'éthylène), Plurafac D25 (un alcool gras en $C_{13}-C_{25}$ condensé avec 5 moles d'oxyde de propylène et 10 moles 10 d'oxyde d'éthylène) et Plurafac B26. Un autre groupe de composés non ioniques liquides sont disponibles chez Shell Chemical Company, Inc. sous la marque commerciale Dobanol : Dobanol 91-5 est un alcool gras en C_9-C_{11} éthoxylé avec une moyenne de 5 moles d'oxyde d'éthylène ; 15 Dobanol 25-7 est un alcool gras en $C_{12}-C_{15}$ éthoxylé avec une moyenne de 7 moles d'oxyde d'éthylène ; etc.

Dans les alcanol supérieur-poly(alkoxy inférieur) préférés, pour obtenir le meilleur rapport des motifs hydrophiles et des motifs lipophiles, le nombre 20 de groupes alkoxy inférieur correspond généralement à 40 % à 100 % du nombre d'atomes de carbone de l'alcool supérieur, de préférence de 40 à 60 % de ce nombre, et le détergent non ionique contient de préférence au moins 50 % d'un tel alcanol supérieur-poly(alkoxy inférieur) 25 préféré. Les alcanols de poids moléculaire supérieur et divers autres détergents et agents tensio-actifs non ioniques normalement solides peuvent contribuer à la gélification du détergent liquide et, en conséquence, on préfère ne pas les utiliser ou ne les utiliser qu'en 30 quantité limitée dans les présentes compositions, bien qu'on puisse en utiliser des proportions mineures pour leurs propriétés de nettoyage, etc. En ce qui concerne tant les détergents non ioniques préférés que ceux qui sont moins préférés, les groupes alkyle qui s'y trouvent 35 sont généralement linéaires, bien qu'on puisse tolérer une ramification, par exemple au niveau de l'atome de carbone voisin ou de deux atomes de carbone éloignés de

l'atome de carbone terminal de la chaîne droite et à l'opposé de la chaîne éthoxy, à condition qu'une telle portion alkyle ramifiée n'ait pas une longueur de plus de trois atomes de carbone. Normalement, la proportion 05 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 alkyle. De façon similaire, bien que des groupes alkyle linéaire reliés en bout aux chaînes d'oxyde d'éthylène soient très préférables et considérés comme offrant la meilleure combinaison de caractéristiques de détergence, de biodégradabilité et de non-géification, il peut se présenter dans la chaîne une jonction médiane ou secondaire à l'oxyde d'éthylène. Il n'existe habituellement qu'une 10 faible proportion de tels groupes alkyle, généralement moins de 20 %, mais, comme dans le cas des Tergitols mentionnés, elle peut être supérieure. Également, lorsque l'oxyde de propylène est présent dans la chaîne d'oxyde d'alkylène inférieur, il représente généralement moins d'environ 20 % de celle-ci, et de préférence 15 moins de 10 %.

20

Lorsqu'on utilise des proportions supérieures à celles mentionnées ci-dessus d'alcanols dont l'alkoxylation n'est pas terminale, d'alcanol-poly(alkoxy-inférieur) contenant de l'oxyde de propylène et de détergent non ionique à moins bon rapport hydrophile-lipophile et lorsqu'on utilise d'autres détergents non ioniques à la place des détergents non ioniques préférés cités ici, le produit résultant peut ne pas offrir des propriétés 25 de détergence, de stabilité, de viscosité et de non-géification aussi satisfaisantes que dans le cas des compositions préférées, mais l'utilisation de composés réglant la viscosité et inhibant la géification selon l'invention peut également améliorer les propriétés des détergents à base de tels composés non ioniques. Dans certains 30 cas, par exemple lorsqu'on utilise un alcanol supérieur-poly(alkoxy inférieur) de plus haut poids moléculaire,

35

souvent pour son pouvoir détergent, sa proportion est réglée ou limitée d'après les résultats des diverses expériences, pour obtenir le pouvoir détergent souhaité et obtenir encore un produit non gélifiant et de viscosité désirée. 05 Egalelement, on a constaté qu'il n'est que rarement nécessaire d'utiliser des détergents non ioniques de poids moléculaire supérieur pour leurs propriétés détergentes car les détergents non ioniques préférés décrits ici sont d'excellents détergents et, 10 de plus, ils permettent d'atteindre la viscosité désirée dans le détergent liquide, sans gélification à basses températures. On peut également utiliser des mélanges de deux ou plusieurs de ces détergents non ioniques liquides et, dans certains cas, on peut tirer profit de 15 l'utilisation de tels mélanges.

Comme susmentionné, la structure des surfactifs non ioniques liquides peut être optimalisée en ce qui concerne la longueur de leur chaîne carbonée et sa configuration (par exemple des chaînes linéaires au 20 lieu de chaînes ramifiées, etc.) et leur teneur et distribution en motifs d'oxyde d'alkylène. Une étude intensive a montré que ces caractéristiques de structure peuvent avoir, et ont en fait, un effet marqué sur des propriétés du détergent non ionique telles que le point 25 de goutte, le point de trouble, la viscosité, la tendance à la gélification, ainsi que, naturellement, sur le pouvoir détergent.

En général, la plupart des composés non ioniques disponibles dans le commerce ont une distribution 30 relativement large des motifs oxyde d'éthylène (OE) et oxyde de propylène (OP) et de la longueur de la chaîne hydrocarbonée lipophile, les teneurs en OE et OP indiquées et les longueurs de chaînes hydrocarbonées étant des moyennes globales. Cette "polydispersité" des chaînes hydrophiles et des chaînes lipophiles peut avoir une 35 grande influence sur les propriétés du produit, de même que le peuvent les valeurs spécifiques des moyennes. La

relation de la "polydispersité" et des longueurs de chaîne spécifiques avec les propriétés du produit pour un composé non ionique bien défini peut être révélée par les résultats suivants portant sur la série "Surfactant T" de détergents non ioniques disponibles chez British Petroleum. Les composés non ioniques Surfactant T sont obtenus par éthoxylation d'alcools gras secondaires en C₁₃ ayant une étroite distribution de OE et ont les caractéristiques physiques suivantes :

10

		Teneur en OE	Point de goutte (°C)	Point de trou- ble (solution à 1 %) (°C)
15	Surfactant T5	5	<-2	<25
	Surfactant T7	7	-2	38
	Surfactant T9	9	6	58
	Surfactant T12	12	20	88

20 Pour évaluer l'influence de la distribution de OE, on a préparé artificiellement un "Surfactant T8" de deux manières :

- a. mélange à 1:1 de T7 et T9 (T8a),
- b. mélange à 4:3 de T5 et T12 (T8b).

25 On a constaté les propriétés suivantes :

		Teneur en OE (moyenne)	Point de goutte (°C)	Point de trou- ble (solution à 1 %) (°C)
30	Surfactant T8a	8	2	48
	Surfactant T8b	8	15	<20

35 D'après ces résultats, on peut faire les observations générales suivantes :

1. T8a correspond étroitement à un surfactif T8

réel, car il se situe entre T7 et T9 en ce qui concerne à la fois le point de goutte et le point de trouble.

2. T8b dont la polydispersion est grande serait généralement peu satisfaisant en raison de son point de goutte élevé et de son point de trouble bas.

3. Les propriétés de T8a sont fondamentalement additives entre T7 et T9 tandis que pour T8b, le point de goutte est proche de celui qui donne la longue chaîne OE(T12) tandis que le point de trouble est proche de celui qui donne la courte chaîne OE (T5).

Les viscosités des composés non ioniques Surfactant T ont été mesurées à des concentrations en détergent non ionique de 20 %, 30 %, 40 %, 50 %, 60 %, 80 % et 100 % pour T5, T7, T7/T9 (1:1), T9 et T12 à 25°C et on a obtenu les résultats suivants (lorsqu'on obtient un gel, la viscosité est la viscosité Bingham) :

Surfactif

Nonionique

Viscosité (mPa.s)

	type	T5	T7	T7/T9	T9	T12
	%					
20						
25	100	36	63	61	149	
	80	65		104	112	165
	60	750	78	188	239	32200
	50	4000	123	233	634	89100
	40	2050	96	149	211	187
30	30	630	58		38	27
	20	170	78		28	100

D'après ces résultats, on peut conclure que 35 Surfactant T7 est moins sensible à la gélification que T5, et que T9 est moins sensible à la gélification que T12 ; en outre, le mélange de T7 et T9 (T8) ne se

gélifie pas, et sa viscosité ne dépasse pas 225 mPa.s. T5 et T12 ne forment pas la même structure de gel.

Bien qu'on ne désire pas être lié par une théorie particulière quelconque, on suppose que ces résultats peuvent être expliqués par l'hypothèse suivante :

Pour T5 : avec seulement 5 OE, le volume hydrodynamique de la chaîne OE est presque le même que le volume hydrodynamique de la chaîne grasse. Les molécules de surfactif peuvent donc s'ordonner elles-mêmes pour former une structure lamellaire.

Pour T12 : avec 12 OE, le volume hydrodynamique de la chaîne OE est supérieur à celui de la chaîne grasse. Lorsque les molécules tentent de s'ordonner elles-mêmes ensemble, il apparaît une courbure d'interface et il se forme des tiges. La superstructure est alors hexagonale ; avec une chaîne OE plus longue, ou avec une plus forte hydratation, la courbure d'interface peut être telle qu'il se forme de véritables sphères, et l'agencement de l'énergie la plus basse est un réseau cubique à faces centrées.

De T5 à T7 (et T8), la courbure d'interface augmente et l'énergie de la structure lamellaire augmente. A mesure que la structure lamellaire perd de sa stabilité, sa température de fusion s'abaisse.

De T12 à T9 (et T8), la courbure d'interface diminue et l'énergie de la structure hexagonale augmente (les tiges deviennent de plus en plus grosses). A mesure que se produit une perte de stabilité, la température de fusion de la structure s'abaisse également.

Surfactant T8 semble se situer au point critique auquel la structure lamellaire est déstabilisée, c'est-à-dire que la structure hexagonale n'est pas encore suffisamment stable et il ne se forme pas de gel pendant la dilution. En fait, une solution à 50 % de T8 se gélifie finalement au bout de deux jours, mais la formation de la superstructure est retardée suffisam-

ment pour permettre une dispersion aisée dans l'eau.

Les effets du poids moléculaire sur les propriétés physiques des composés non ioniques ont également été considérés. Surfactant T8 (mélange à 1:1 de T7 et T9) représente un compromis satisfaisant entre la chaîne lipophile (C13) et la chaîne hydrophile (OE8), bien que le point de goutte et la viscosité maximale en dilution à 25°C soient encore élevés.

Le compromis équivalent de OE pour des chaînes lipophiles en C_{10} et C_8 a également été déterminé en utilisant la série des Dobanol 91-x de Shelle Chemical Co., qui sont des dérivés éthoxylés d'alcools gras en C_9 - C_{11} (moyenne : C_{10}) ; et la série des Alfonic 610-y de Conoco qui sont des dérivés éthoxylés d'alcools gras en C_6 - C_{10} (moyenne C_8) ; où x et y représentent le pourcentage en poids de OE.

Le tableau suivant indique les caractéristiques physiques des séries Alfonic 610-y et Dobanol 91-x :

20	Surfactif non ionique	Nombre de OE (en moyenne)	Point de goutte (°C)	Point de trouble (°C)	η max. par dilution à 25°C (mPa.s)
----	-----------------------	---------------------------	----------------------	-----------------------	---

25	Alfonic 610-50R	3	-15		Gel (60 %)
	Alfonic 610-60	4,4	-4	41	36 (60 %)
	Dobanol 91-5	5	03	33	Gel (70 %)
	Dobanol 91-5T	6	+2	55	126 (50 %)
	Dobanol 91-8	8	+6	81	Gel (50 %)

30 Dobanol 91-5 et Dobanol 91-8 sont des produits disponibles dans le commerce ; Dobanol 91-5 accompagné de (T) est un produit de laboratoire : il s'agit de Dobanol 91-5 duquel l'alcool libre a été retiré. Du fait que les éléments de plus faible éthoxylation sont également retirés, le nombre moyen de OE est de 6. Dobanol 91-5T fournit les meilleurs résultats de la série des chaînes lipophiles en C_{10} car il ne gélifie pas à 25°C. Le

point de trouble à 1 % (55°C) est supérieur à celui du surfactif T8 (48°C). Ceci est probablement dû au poids moléculaire inférieur, car l'entropie du mélange est supérieure. Alfonic 610-60 fournit les meilleurs résultats de la série des chaînes lipophiles en C₈.

Un résumé des meilleures teneurs en OE pour chaque longueur de chaîne lipophile testée est donné par le tableau suivant :

	Surfactif	Nombre non ionique	Nombre de C	Point de goutte	Point de trouble (solution à 1 %)	$\eta_{max.}$ par dilution (%) à 25°C (mPa.s)
10	Surfactant T8	13	8	+2	48	223 (50 %)
15	Dobanol 91-5T	10	6	+2	55	126 (50 %)
	Alfonic 610-60	8	4,4	-4	41	36 (60 %)

A partir de ces résultats, on tire les conclusions suivantes :

20 Points de goutte : à mesure que le poids moléculaire des composés non ioniques diminue, leur point de goutte diminue également. Le point de goutte relativement élevé de Dobanol 91-5T peut s'expliquer par la polydispersité supérieure. Ceci s'applique aussi à T8a et T8b,

25 c'est-à-dire que la polydispersité de chaîne augmente le point de goutte.

Points de trouble : théoriquement, à mesure que le nombre de molécules augmente (si le poids moléculaire diminue), l'entropie du mélange est supérieure,

30 en sorte que le point de trouble augmente à mesure que le poids moléculaire diminue. Ceci est en réalité le cas de Surfactant T8 à Dobanol 91-5T, mais ceci n'a pas été confirmé pour Alfonic 610-60. On suppose ici que la polydispersité de la chaîne hydrocarbonée lipophile est

35 responsable du point de trouble théoriquement trop bas. La quantité relativement importante de OE en C₁₀ présent réduit la solubilité.

Viscosité maximale par dilution à 25°C : aucun de ces surfactifs non ioniques ne se gélifie à 25°C lorsqu'il est dilué à l'eau. La viscosité maximale diminue brusquement avec le poids moléculaire. A 05 mesure que le poids moléculaire des surfactifs non ioniques diminue, les ponts hydrogène deviennent moins efficaces. Malheureusement, les surfactifs non ioniques de trop bas poids moléculaire ne conviennent pas pour le lavage du linge : leur concentration micellaire critique (CMC) est trop élevée, et une solution 10 vraie, avec seulement un pouvoir détergent limité, serait obtenue dans des conditions pratiques de blanchissage.

Compte tenu de ces renseignements, la Demanderesse a poursuivi ses recherches sur les effets des composés amphiphiles de bas poids moléculaire sur les propriétés rhéologiques des compositions détergentes non ioniques liquides de nettoyage. Ces recherches ont révélé que bien qu'il soit possible d'abaisser le point 15 de goutte de la composition et d'obtenir un certain degré d'inhibition de la gélification en utilisant un hydrocarbure à chaîne courte, par exemple en C₈ environ, avec une substitution par chaîne courte d'oxyde d'éthylène, par exemple environ 4 moles, à titre d'additif 20 amphiphile, par exemple Alfonic 610-60, ces additifs 25 ne contribuent pas beaucoup aux performances globales de nettoyage du linge et ne procurent pas non plus de réglage de viscosité globalement satisfaisant dans toutes les conditions normales d'utilisation.

La présente invention est donc basée, au moins en partie, sur la découverte selon laquelle des composés amphiphiles de bas poids moléculaire, qui peuvent être considérés comme étant analogues par leur structure chimique aux surfactifs non ioniques du type 30 alcool gras éthoxylé et/ou propoxylé mais qui ont de courtes longueurs de chaîne hydrocarbonée (C₁-C₅) et 35 une faible teneur en oxyde d'alkylène, c'est-à-dire en

oxyde d'éthylène et/ou oxyde de propylène (environ 1 à 4 motifs OE/OP par molécule), agissent efficacement comme agents de réglage de la viscosité et d'inhibition de la formation de gel pour les agents de nettoyage tensio-actifs non ioniques liquides.

05 Les composés amphiphiles réglant la viscosité et inhibant la gélification qui sont utilisés dans la présente invention peuvent être représentés par la formule générale suivante :

10



15 où R est un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_5$, de préférence en $\text{C}_2\text{-C}_5$, en particulier en C_2 à C_4 , et surtout en C_4 ,

R' est H ou CH_3 , de préférence H, et n est un nombre d'environ 1 à 4, de préférence de 2 à 4 en moyenne.

20 Des exemples préférés de composés amphiphiles appropriés comprennent :

l'éther monoéthylique de l'éthylène-glycol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), et

25 l'éther monobutylique du diéthylène-glycol ($\text{C}_4\text{H}_9\text{-O-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_2\text{H}$).

L'éther monoéthylique du diéthylène-glycol est particulièrement préféré et, comme on le verra par la suite, est remarquablement efficace pour régler la viscosité.

30 Bien que le composé amphiphile, en particulier l'éther monobutylique du diéthylène-glycol, puisse être le seul additif de réglage de viscosité et d'inhibition de formation d'un gel dans les compositions de la présente invention, on peut parvenir à améliorer encore les propriétés rhéologiques des compositions anhydres à 35 base de surfactif non ionique liquide en incluant dans la composition une petite quantité d'un surfactif non ionique qui a été modifié pour transformer un de ses

groupes hydroxyle libre en un motif présentant un groupe carboxyle libre, par exemple un ester partiel d'un surfactif non ionique et d'un acide polycarboxylique et/ou un composé organique acide de phosphore ayant un groupe acide POH, tel qu'un ester partiel d'acide phosphoreux et d'un alcanol.

Comme décrit dans la demande de brevet des E. U. A. N° 597 948 de la Demanderesse, déposée le 9 avril 1984, dont la description est citée ici à titre de référence, les surfactifs non ioniques modifiés par un groupe carboxyle libre, qui peuvent en gros être caractérisés comme étant des acides polyéther-carboxyliques, agissent de manière à abaisser la température à laquelle le surfactif non ionique liquide forme un gel avec l'eau. Le polyéther acide peut également abaisser la limite d'écoulement de telles dispersions, en favorisant leur aptitude à la distribution, sans diminution correspondante de leur stabilité à l'encontre du dépôt. Des acides polyéther-carboxyliques appropriés contiennent un groupement de formule $(-\text{OCH}_2-\text{CH}_2-)_p (-\text{CH}-\text{CH}_2-)_q$
 $-\text{Y}-\text{Z}-\text{COOH}$,
dans laquelle R² est l'hydrogène ou un groupe méthyle, Y est l'oxygène ou le soufre, Z est un maillon organique, p est un nombre positif d'environ 3 à environ 50 et q est zéro ou un nombre positif pouvant atteindre 10. Des exemples particuliers comprennent l'hémi-ester de Plurafac RA30 avec l'anhydride succinique, l'hémi-ester de Dobanol 25-7 avec l'anhydride succinique, l'hémi-ester de Dobanol 91-5 avec l'anhydride succinique, etc. A la place d'un anhydride d'acide succinique, on peut utiliser d'autres acides polycarboxyliques ou anhydrides, par exemple l'acide maléique, l'anhydride maléique, l'acide glutarique, l'acide malonique, l'acide succinique, l'acide phtalique, l'anhydride phtalique, l'acide citrique, etc. En outre, on peut utiliser d'autres maillons, tels que des maillons éther, thioéther ou uréthane, formés par des réactions classiques. Par exemple,

pour former un maillon éther, on peut traiter le surfactif non ionique avec une base forte (pour transformer son groupe OH en un groupe ONa par exemple), puis faire réagir avec un acide halogénocarboxylique tel

05 que l'acide chloracétique ou l'acide chloropropionique ou le composé bromé correspondant. Ainsi, l'acide carboxylique résultant peut avoir la formule R-Y-ZCOOH où R est le résidu d'un surfactif non ionique (après élimination d'un OH terminal), Y est l'oxygène ou le

10 soufre et Z représente un maillon organique tel qu'un groupe hydrocarboné ayant, par exemple, un à dix atomes de carbone qui peut être relié à l'oxygène (ou au soufre) de la formule directement ou au moyen d'un maillon intermédiaire tel qu'un maillon contenant de l'oxygène,

15 par exemple un groupe $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$ ou $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{NH}- \end{array}$, etc.

L'acide polyéther-carboxylique peut être préparé à partir d'un polyéther qui n'est pas un surfactif non ionique, par exemple, il peut être préparé par réaction avec un composé polyalkoxylé tel que le polyéthylène-glycol ou un monoester ou un monoéther de celui-ci qui ne présente pas la longue chaîne alkylque caractéristique des surfactifs non ioniques. Ainsi, R peut avoir la formule $\begin{array}{c} \text{R}^2 \\ | \\ \text{R}^1(\text{OCH}_2)_n- \end{array}$

25 dans laquelle R^2 est l'hydrogène ou le groupe méthyle, R^1 est un groupe alkylphényle ou alkyle ou un autre groupe de terminaison de chaîne et "n" est au moins égal à 3, par exemple 5 à 25. Lorsque le groupe alkyle de R^1 est un groupe alkyle supérieur, R est un résidu d'un surfactif non ionique. Comme indiqué ci-dessus, R^1 peut au contraire être de l'hydrogène ou un groupe alkyle inférieur (par exemple méthyle, éthyle, propyle, butyle) ou acyle inférieur (par exemple acétyle, etc.). Le polyéther acide éventuellement présent dans la composition détergente est de préférence ajouté à

l'état dissous dans le surfactif non ionique.

05 Comme décrit dans la demande de brevet des E. U. A. cédée à la même Demanderesse N° 597 793, déposée le 6 avril 1984, dont la description est citée ici à titre de référence, le composé organique acide de phosphore comportant un groupe acide POH peut augmenter la stabilité de la suspension d'adjuvant de détergence, en particulier des polyphosphates, dans le surfactif non ionique liquide non aqueux.

10 15 Le composé organique acide de phosphore peut être par exemple un ester partiel d'acide phosphorique et d'un alcool tel qu'un alcanol qui présente un caractère lipophile, ayant par exemple plus de 5 atomes de carbone, par exemple 8 à 20 atomes de carbone.

20 Un exemple particulier est un ester partiel d'acide phosphorique et d'un alcanol en C₁₆ à C₁₈ (Emissiphos 5632 de Marchon) ; il est constitué d'environ 35 % de monoester et 65 % de diester.

25 30 35 L'incorporation de très petites quantités du composé organique acide de phosphore rend la suspension nettement plus stable vis-à-vis d'un dépôt au repos, mais apte encore à être versée, probablement par suite de l'augmentation de la limite d'écoulement de la suspension, mais réduit sa viscosité plastique. On pense que l'utilisation du composé acide de phosphore peut entraîner la formation d'une liaison physique à haute énergie entre la portion -POH de la molécule et les surfaces du polyphosphate minéral servant d'adjuvant de détergence, en sorte que ces surfaces acquièrent un caractère organique et deviennent plus compatibles avec le surfactif non ionique.

Le composé organique acide de phosphore peut être choisi dans une grande diversité de matière, en plus des esters partiels d'acide phosphorique et d'alcanols susmentionnés. Ainsi, on peut utiliser un ester partiel d'acide phosphorique ou phosphoreux avec un

mono- ou polyalcool tel que l'hexylène-glycol, l'éthylène-glycol, le di- ou triéthylène-glycol ou un polyéthylène-glycol supérieur, le polypropylène-glycol, le glycérol, le sorbitol, des mono- ou diglycérides d'acides gras, etc., dans lesquels, un, deux ou davantage des groupes alcooliques OH de la molécule peuvent être estérifiés avec l'acide phosphoreux. L'alcool peut être un surfactif non ionique tel qu'un alcanol supérieur éthoxylé ou éthoxylé-propoxylé, un (alkyle supérieur)-phénol, ou un (alkyle supérieur)amide. Le groupe -POH ne doit pas nécessairement être lié à la portion organique de la molécule par un maillon ester ; au contraire, il peut être relié directement au carbone (comme dans un acide phosphonique, comme un polystyrène dans lequel certains des noyaux aromatiques portent des groupes acide phosphonique ou acide phosphinique ; ou un acide alkylphosphonique tel que l'acide propyl- ou lauryl- phosphonique) ou bien il peut être relié au carbone par d'autres maillons intermédiaires (par exemple en passant par des atomes de O, S ou N). De préférence, le rapport atomique carbone:phosphore dans le composé organique de phosphore est d'au moins environ 3:1, par exemple de 5:1, 10:1, 20:1, 30:1 ou 40:1.

La composition détergente de l'invention peut également, et de préférence, contenir des sels adjutants de détergence hydrosolubles. Des exemples représentatifs d'adjutants de détergence appropriés comprennent, par exemple, ceux décrits dans les brevets des E. U. A. N° 4 316 812, N° 4 264 466 et N° 3 630 929. Des sels adjutants de détergence alcalins minéraux hydrosolubles qui peuvent être utilisés seuls avec le composé détergent ou en mélange avec d'autres adjutants de détergence sont les carbonate, borates, phosphates, polyphosphates, bicarbonates et silicates de métaux alcalins. (On peut également utiliser des sels d'ammonium ou d'ammonium substitué). Des exemples particuliers de tels sels sont le tripolyphosphate de sodium, le carbo-

05 nate de sodium, le tétraborate de sodium, le pyrophosphate de sodium, le pyrophosphate de potassium, le bicarbonate de sodium, le tripolyphosphate de potassium, l'hexamétaphosphate de sodium, le sesquicarbonate de sodium, le mono- et le diortho-phosphate de sodium et le bicarbonate de potassium. Le tripolyphosphate de sodium (TPP) est particulièrement recommandé. Les silicates de métaux alcalins sont des sels adjutants de détergence utiles qui servent également à rendre la composition anticorrosive vis-à-vis des pièces de la machine à laver. Les silicates de sodium de rapports Na_2O/SiO_2 de 1,6/1 à 1/3,2 en particulier d'environ 1/2 à 1/2,8 sont préférés. Les silicates de potassium, dans les mêmes rapports, peuvent également être utilisés.

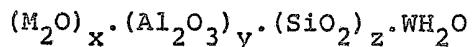
10

15

Une autre classe d'adjutants de détergence utiles ici sont les aluminosilicates insolubles dans l'eau, aussi bien du type cristallin qu'amorphe. Diverses zéolites cristallines (c'est-à-dire des aluminosilicates) sont décrites dans le brevet britannique N° 1 504 168, dans le brevet des E. U. A. N° 4 409 136 et dans les brevets canadiens N° 1 072 835 et N° 1 087 477, tous étant cités ici à titre de référence. Un exemple de zéolites amorphes utiles ici peut se trouver dans le brevet belge N° 835 351 et ce brevet est également cité ici à titre de référence. Les zéolites ont généralement la formule :

20

25



30 dans laquelle x est égal à 1, y est de 0,8 à 1,2, et est égal de préférence à 1, z est de 1,5 à 3,5 ou plus et de préférence 2 à 3, et w est de 0 à 9, de préférence 2,5 à 6, et M est de préférence le sodium. Un exemple type de zéolite est le type A ou de structure analogue, le type 4A étant particulièrement préféré. Les aluminosilicates préférés présentent des pouvoirs d'échange de l'ion calcium d'environ 200 milliéqua-

35

lents par gramme ou plus, par exemple 400 mEq/g.

D'autres matières telles que des argiles, en particulier des types insolubles dans l'eau, peuvent être des additifs utiles dans les compositions de la 05 présente invention. La bentonite est particulièrement utile. Cette matière est principalement de la montmorillonite qui est un silicate d'aluminium hydraté dans lequel environ le sixième des atomes d'aluminium peut être remplacé par des atomes de magnésium et avec le- 10 quel diverses quantités d'hydrogène, de sodium, de po- tassium, de calcium, etc., peuvent être faiblement combinées. La bentonite, sous sa forme plus purifiée (c'est-à-dire exempte de tout grès, sable, etc.) con- 15 venant pour les détergents contient invariablement au moins 50 % de montmorillonite et ainsi son pouvoir d'é- change de cations est d'au moins environ 50 à 75 mEq. pour 100 g de bentonite. Des bentonites particuliè- 20 rement préférées sont les bentonites du Wyoming ou de l'Ouest des Etats-Unis qui sont vendues sous la dési- gnation Thixo-jels 1, 2, 3 et 4 par Georgia Kaolin Co. Ces bentonites sont connues pour assouplir les matières 25 textiles comme décrit dans les brevets britanniques N° 401 413 et N° 461 221.

Des exemples de sels adjutants de détergence 25 alcalins organiques séquestrants qui peuvent être uti- lisés seuls avec le détergent ou en mélange avec d'au- tres adjutants organique et minéraux de détergence sont les aminopolycarboxylates de métaux alcalins, d'ammo- 30 nium ou d'ammonium substitué, par exemple l'éthylène- diaminetétraacétate (EDTA) de sodium et de potassium, le nitrilotriacétates (NTA) de sodium et de potassium et les N-(2-hydroxyéthyl)-nitrilodiacétates de triétha- nolammonium. Les sels mixtes de ces polycarboxylates conviennent également.

35 D'autres adjutants de détergence appropriés du type organique comprennent les carboxyméthylsuccina- tes, tartronates et glycollates. Les polyacétal-carbo-

xylates sont d'un intérêt particulier. Les polyacétal-carboxylates et leur utilisation dans les compositions détergentes sont décrits dans les brevets des E. U. A. N° 4 144 226 ; N° 4 315 092 et N° 4 146 495. D'autres brevets concernant des adjuvants de détergence similaires comprennent les N° 4 141 676 ; N° 4 169 934 ; N° 4 201 858 ; 4 204 852 ; 4 224 420 ; 4 225 685 ; 4 226 960 ; 4 233 422 ; 4 233 423 ; 4 302 564 ; et 4 303 777. Les demandes de brevet européen N° 0 015 024 et 0 063 399 sont également pertinentes.

Etant donné que les compositions de la présente invention sont généralement fortement concentrées et peuvent donc être utilisées à des doses relativement faibles, il est avantageux d'adjoindre à un phosphate adjuvant de détergence quelconque (tel que le tripolyphosphate de sodium) un adjuvant de détergence auxiliaire tel qu'un acide carboxylique polymère ayant un pouvoir de fixation du calcium élevé afin d'inhiber l'incrustation qui pourrait autrement être provoquée par la formation d'un phosphate de calcium insoluble. De tels adjuvants auxiliaires de détergence sont également bien connus dans la technique.

Divers autres additifs ou adjuvants pour détergents peuvent être présents dans le produit détergent pour lui conférer d'autres propriétés souhaitables, de nature fonctionnelle ou esthétique. Ainsi, on peut incorporer dans la formulation des quantités mineures d'agents de mise en suspension ou anti-redéposition des salissures, par exemple l'alcool polyvinyle, des amides gras, la carboxyméthyl-cellulose sodique, l'hydroxy-propylméthyl-cellulose ; des agents d'avivage optique, par exemple des agents d'avivage du coton, du polyamide et du polyester, par exemple des compositions de stilbène, de triazole et de benzidine-sulfone, en particulier du triazinyl-stilbène sulfoné substitué, du naphtotriazole-stilbène sulfoné, la benzidine-sulfone, etc. ; les plus appréciés étant

des associations stilbène et triazole.

On peut également utiliser des agents azurants tels que le bleu d'outremer ; des enzymes, de préférence des enzymes protéolytiques telles que la subtilisine, la broméline, la papaïne, la trypsine et la pepsine, ainsi que des enzymes du type amylase, du type lipase et leurs mélanges ; des bactéricides, par exemple le tétrachlorosalicylanilide, l'hexachlorophène ; des fongicides ; des colorants ; des pigments (dispersables dans l'eau) ; des conservateurs ; des absorbeurs d'ultraviolets ; des agents anti-jaunissement tels que la carboxyméthylcellulose sodique, un complexe d'alcool alkylique en C_{12} à C_{22} et de (alkyle en C_{12} - C_{18}) sulfate ; des modificateurs du pH et des tampons de pH ; des agents de blanchiment préservant les couleurs, un parfum et des agents antimousse ou des suppresseurs de mousse, par exemple des composés de silicium.

Les agents de blanchiment sont classés en gros, par commodité, en agents de blanchiment chlorés et agents de blanchiment oxygénés. Les agents de blanchiment chlorés sont représentés par exemple par l'hypochlorite de sodium (NaOCl), le dichloroisocyanurate de potassium (59 % de chlore disponible) et l'acide trichloroisocyanurique (85 % de chlore disponible). Les agents de blanchiment oxygénés sont représentés par les perborates, percarbonates et perphosphates de sodium et de potassium, et le monopersulfate de potassium. Les agents de blanchiment oxygénés sont préférables, et les perborates, en particulier le perborate de sodium monohydraté, sont tout particulièrement préférés.

Le composé peroxygéné est utilisé de préférence en mélange avec un activateur pour celui-ci. Des activateurs appropriés sont ceux décrits dans le brevet des E. U. A. N° 4 264 466 ou dans la colonne 1 du brevet des E. U. A. N° 4 430 244. Les composés polyacylés sont les activateurs que l'on préfère ; parmi eux,

on préfère tout particulièrement des composés tels que la tétracétyl-éthylène-diamine ("TACD") et le pentacétyl-glucose.

L'activateur réagit généralement avec le
05 composé peroxygéné pour former un agent de blanchiment
du type peroxyacide dans l'eau de lavage. Il est pré-
férable d'inclure un agent séquestrant à haut pouvoir
complexant afin d'inhiber toute réaction indésirable
10 entre ce peroxyacide et le peroxyde d'hydrogène dans
la solution de lavage en présence d'ions métalliques.
Des agents séquestrants préférés sont aptes à former
15 un complexe avec les ions Cu^{2+} , de manière que la cons-
tante de stabilité (pK) de la complexation soit égale
ou supérieure à 6, à 25°C, dans l'eau, ayant d'une for-
ce ionique de 0,1 mole/litre, le pK étant classiquement
20 défini par la formule $pK = -\log K$ où K représente la
constante d'équilibre. Ainsi, par exemple, les valeurs
pK pour la complexation de l'ion cuivre avec NTA et
EDTA aux conditions établies sont de 12,7 et 18,8 res-
pectivement. Des agents séquestrants appropriés com-
25 prennent, par exemple, outre ceux qui sont mentionnés
ci-dessus, l'acide diéthylène-triamine-pentacétique
(DETPA) ; l'acide diéthylène-triamine-pentaméthylène-
phosphonique (DTPMP) ; et l'acide éthylène-diamine-
tétraméthylène-phosphonique (EDITEMPA).

La composition peut également contenir un
épaississant ou un dispersant minéral insoluble ayant
une très grande surface spécifique, par exemple de la
silice finement divisée ayant une dimension particulai-
re extrêmement petite (par exemple de diamètre de 5-100
30 nanomètres, telle que celle vendue sous le nom Aerosil)
ou les autres matières minérales très volumineuses de
support décrites dans le brevet des E. U. A. N° 3 630
929, en proportions de 0,1-10 %, par exemple 1 à 5 %.
35 Il est cependant préférable que les compositions qui
forment des peroxyacides dans le bain de lavage (par
exemple des compositions contenant un composé peroxygé-

né et un activateur pour celui-ci) soient sensiblement exemptes de tels composés et d'autres silicates ; on a constaté, par exemple, que la silice et les silicates favorisent la décomposition indésirable du peroxyacide.

05 Dans une forme préférée de l'invention, le mélange de surfactif non ionique liquide et des ingrédients solides est soumis à un broyage du type à attrition dans lequel les dimensions des particules des ingrédients solides sont réduites à moins d'environ 10
10 micromètres, par exemple à une grosseur particulaire moyenne de 2 à 10 micromètres ou même moins (par exemple 1 micromètre). Les compositions dont les particules dispersées ont une si petite grosseur ont une meilleure stabilité vis-à-vis d'une séparation ou d'un dépôt lors
15 de l'entreposage.

Au cours de l'opération de broyage, il est préférable que la proportion des ingrédients solides soit suffisamment élevée (par exemple d'au moins environ 40 %, par exemple environ 50 %) pour que les particules solides viennent en contact les unes avec les autres et ne soient sensiblement pas isolées les unes des autres par le surfactif non ionique liquide. Des broyeurs qui utilisent des billes de broyage (broyeurs à billes) ou des éléments de broyage mobiles similaires ont donné 20 de très bons résultats. Ainsi, on peut utiliser un broyeur à attrition de laboratoire travaillant par charge, comportant des billes de stéatite d'un diamètre de 8 mm. Pour une opération à plus grande échelle, on peut utiliser un broyeur fonctionnant en continu dans lequel 25 se trouvent des billes de broyage d'un diamètre de 1 mm à 1,5 mm travaillant dans un très petit intervalle entre un stator et un rotor fonctionnant à vitesse relativement élevée (par exemple un broyeur CoBall) ; lorsqu'on utilise un tel broyeur, il est avantageux de faire passer 30 le mélange de surfactif non ionique et des matières solides tout d'abord à travers un broyeur qui n'effectue pas un broyage aussi fin (par exemple un broyeur à 35

colloïdes), afin de réduire la grosseur des particules à moins de 100 micromètres (par exemple à environ 40 micromètres) avant l'étape de broyage jusqu'à un diamètre moyen des particules inférieur à environ 10 micromètres dans le broyeur à billes en continu.

05 Dans les compositions détergentes liquides préférées pour gros lavages selon l'invention, des proportions typiques (sur la base de la composition totale, sauf spécification contraire) des ingrédients sont 10 les les suivants :

15 Adjuvant de détergence en suspension, dans l'intervalle d'environ 10 à 60 %, par exemple environ 20 à 50 %, notamment environ 25 à 40 % ;

20 Phase liquide de surfactif non ionique et de composé amphiphile dissous réglant la viscosité et inhibant la gélification, dans l'intervalle d'environ 30 à 70 %, par exemple environ 40 à 60 % ; cette phase peut également contenir des quantités mineures d'un diluant tel qu'un glycol, par exemple le polyéthylène-glycol (par exemple "PEG 400"), l'hexylène-glycol, etc., dans une proportion limitée à 10 %, de préférence limitée à 5 %, par exemple de 0,5 à 2 %. Le rapport en poids du surfactif non ionique au composé amphiphile se situe dans l'intervalle d'environ 100:1 à 1:1, de préférence d'environ 50:1 à environ 2:1, mieux encore d'environ 25:1 à environ 3:1 ;

25 Composé inhibant la gélification du type acide polyéther-carboxylique, en une quantité fournissant environ 0,5 à 10 parties (par exemple environ 1 à 6 parties), notamment environ 2 à 5 parties) de -COOH (poids moléculaire 45) pour 100 parties du mélange d'un tel composé acide et de surfactif non ionique. En général, la quantité de l'acide polyéther-carboxylique se situe entre environ 0,01 et 1 partie par partie de surfactif non ionique, par exemple environ 0,05 à 0,66 partie, notamment environ 0,2 à 0,5 partie ;

30 Composé acide du type acide organique phos-

phorique, à titre d'agent anti-dépôt : jusqu'à 5 %, par exemple dans l'intervalle de 0,01 et 5 %, par exemple environ 0,05 à 2 %, notamment environ 0,1 à 1 %.

Les intervalles appropriés des autres additifs facultatifs pour détergents sont : enzymes - 0 à 2 %, en particulier 0,7 à 1,3 % ; inhibiteurs de corrosion - environ 0 à 40 %, et de préférence 5 à 30 % ; agents antimousse et suppresseurs de mousse - 0 à 15 %, de préférence 0 à 5 %, par exemple 0,1 à 3 % ; agent épaississant et dispersants - 0 à 15 %, par exemple 0,1 à 10 %, notamment 1 à 5 % ; agents de mise en suspension des salissures ou anti-redéposition et agents anti-jau- nissement - 0 à 10 %, de préférence 0,5 à 5 % ; colo- rants, parfums, agents d'avivage et azurants : poids total de 0 % à environ 2 % et de préférence 0 % à envi- ron 1 % ; modificateurs du pH et tampons de pH - 0 à 5 %, de préférence 0 à 2 % ; agent de blanchiment - 0 % à environ 40 %, et de préférence 0 % à environ 25 %, par exemple 2 à 20 % ; stabilisants de l'agent de blanchi- ment et activateurs de l'agent de blanchiment - 0 à en- viron 15 %, de préférence 0 à 10 %, par exemple 0,1 à 8 % ; agent séquestrant de haut pouvoir complexant jus- qu'à environ 5 %, de préférence 0,25 à 3 %, par exemple environ 0,5 à 2 %. Dans le choix des additifs, ceux-ci seront choisis de manière à être compatibles avec les constituants principaux de la composition détergente.

Toutes les proportions et pourcentages sont exprimés en poids sauf spécification contraire.

Il est évident que la description ci-dessus n'est donnée qu'à titre illustratif et que diverses variantes peuvent être apportées sans sortir du cadre de l'invention.

Afin de démontrer les effets des agents de réglage de la viscosité et d'inhibition de la gélifica- tion, diverses compositions ont été préparées en utili- sant Surfactant T8 décrit ci-dessus (C_{13} , OE_8) (mêlan- ge à 50/50 en poids de Surfactant T7 et de Surfactant T9)

comme agent de nettoyage tensio-actif non ionique liquide non aqueux. On a préparé des formulations contenant 5 %, 10 %, 15 % ou 20 % d'additif amphiphile et on les a testées à 5°C, 10°C, 15°C, 20°C et 25°C pour différentes dilutions à l'eau, c'est-à-dire à des concentrations totales de 100 %, 83 %, 67 %, 50 % et 33 % au Surfactant T8 non ionique et additif, après dilution à l'eau. Les additifs testés étaient Alfonic 610-60 (C_8 - $OE_{4,4}$), l'éther monoéthylique de l'éthylène-glycol (C_2 - OE_1), et l'éther monobutylique du diéthylène-glycol (C_4 - OE_2). Les résultats concernant le comportement de la viscosité par dilution de chaque composition testée à chaque température sont illustrés sur les graphiques annexés des Figures 1 à 3.

Pour Alfonic 610-60, une addition de 5 % a été suffisante pour inhiber la gélification à 25°C ; cependant, dans le tracé de la viscosité en fonction de la concentration en composé non ionique, on a observé un maximum brusque de viscosité à une concentration d'environ 67 % et on a observé un plateau à une concentration en surfactif non ionique d'environ 55 % à 35 %. A 5°C, une addition de 15 % a été nécessaire pour éviter la formation d'un gel. La viscosité a diminué jusqu'à un minimum à une concentration en composé non ionique d'environ 83 % à tous les taux d'addition d'additif à 5°C, tandis qu'aux températures supérieures, on a observé des minimums de viscosité pour les formulations non diluées, c'est-à-dire des concentrations de 100 % en composé non ionique. A chaque température et pour chaque concentration testée d'additif (sauf à 20 % d'additif à 25°C), une pic de viscosité relativement pointu est observé entre 75 et 50 % de concentration en composé non ionique (c'est-à-dire à une dilution de 25 à 50 %).

Pour l'éther monoéthylique de l'éthylène-glycol, 5 % d'additif ont été capables d'inhiber la formation de gel même à 5°C. Cependant, on a observé de nouveau des pics aigus et/ou des maxima de viscosité à

chaque température et concentration en additif, bien que les effets ne soient pas aussi prononcés que pour Alfonic 610-60, et pour certaines applications, les viscosités maximales, en particulier à des concentrations supérieures en additif et/ou à des températures supérieures pourraient être acceptables pour une utilisation commerciale.

Par contre, il n'est pas apparu de pics aigus de viscosité pour l'éther monobutylique du diéthylène-glycol à n'importe quelle température descendant jusqu'à 5°C avec un taux d'additif de 20 %. Même aux taux plus faibles d'additif, les pics de viscosité et les valeurs de viscosité à sensiblement toutes les dilutions (concentrations en composés non ioniques) étaient inférieurs à ceux de chacun des additifs $C_8-OE_{4,4}$ et C_2-OE_1 .

Le tableau suivant est représentatif des résultats obtenus pour les différentes concentrations en additif, les différentes dilutions et températures, mais ils sont donnés pour une concentration de 20 % d'additif et une température de 5°C :

25	Compositions	Viscosité		Point de goutte (°C)	
		à 5°C (Pa.s)			
		Pas d'eau	50 % d'eau		
	Surfactant T8 seul	1,140	1,240	5	
	80 % Surfactant				
30	T8 + 20 % A	0,086	0,401	-10	
	80 % Surfactant				
	T8 + 20 % B	0,195	0,218	-2	
	80 % Surfactant				
	T8 + 20 % C	0,690	0,936	3	

35 A = Ether monoéthylique de l'éthylène-glycol,
B = Ether monobutylique du diéthylène-glycol,
C = Alfonic 610-60 ($C_8-OE_{4,4}$).

EXEMPLE

On prépare une composition de nettoyage non ionique liquide non agressive à adjuvant de détergence pour gros lavages ayant la formule suivante :

05

	<u>Ingrédients</u>	<u>% en poids</u>
	Surfactant T7	17,0
	Surfactant T8	17,0
	Dobanol 91-5 Acide ⁽¹⁾	5,0
10	Ether monobutylique du diéthylène-glycol	10,0
	Dequest 2066 ⁽²⁾	1,0
	TPP NW (tripolyphosphate de sodium)	29,0925
	Sokolan CP5 ⁽³⁾ (agent séquestrant du calcium)	4,0
15	Perborate H ₂ O (perborate de sodium monohydraté)	9,0
	T.A.E.D. (tétraacétyléthylène-diamine)	4,5
	Emphiphos 5632 ⁽⁴⁾	0,3
	Stilbène 4 (agent d'avivage optique)	0,5
20	Esperase (enzyme protéolytique)	1,0
	Duet 787 ⁽⁵⁾	0,6
	Relatin DM 4050 ⁽⁶⁾ (agent anti-redéposition)	1,0
	Bleu Foulan Sandolane (colorant)	0,0075

25 (1) Le produit d'estérification de Dobanol 91-5 (un alcool gras en C₉-C₁₁ éthoxylé avec 5 moles d'oxyde d'éthylène avec l'anhydride succinique de l'hémi-ester).

(2)

30 (3) Un copolymère d'un nombre environ égal de moles d'acide méthacrylique et d'anhydride maléique, complètement neutralisé pour former son sel de sodium.

(4) Ester partiel d'acide phosphorique et d'un alcanol en C₁₆-C₁₈ ; (environ 1/3 de monoester et 2/3 de diester).

(5)

35

(6) Mélange de carboxyméthyl-cellulose sodique et d'hydroxyméthyl-cellulose.

05 Cette composition est une composition de nettoyage non ionique, liquide, non gélifiante, stable, à adjuvant de détergence, s'écoulant librement, dans laquelle le polyphosphate servant d'adjuvant de détergence est en suspension en un état stable dans la phase de surfactif non ionique liquide.

REVENDICATIONS

1. Composition liquide pour le blanchissage du gros linge, comprenant une suspension d'un sel adjuvant de détergence dans un surfactif non ionique liquide, caractérisée en ce qu'elle contient une quantité d'un éther mono(alkylique en C₁ à C₅) de mono- ou poly(alkylène en C₂ à C₃)-glycol suffisante pour réduire la viscosité de la composition aussi bien en l'absence d'eau que lors de la mise en contact de la composition avec l'eau.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'éther monoalkylique d'alkylène-glycol est l'éther monobutylique du diéthylène-glycol.
3. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que le surfactif non ionique liquide est un alcool gras en C₁₀ à C₁₈ alkoxylique avec 3 à 12 moles d'oxyde d'alkylène en C₂-C₃ par mole d'alcool gras.
4. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le surfactif liquide non ionique est un alcool gras en C₁₀ à C₁₈ alkoxylique avec 3 à 12 moles d'oxyde d'alkylène en C₂-C₃ par mole d'alcool gras.
5. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend de plus un surfactif non ionique qui a été modifié par transformation d'un de ses groupes hydroxyle libre en un fragment présentant un groupe carboxyle libre, la quantité dudit surfactif non ionique modifié étant suffisante pour abaisser encore la température à laquelle le surfactif non ionique liquide forme un gel avec l'eau.
6. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend de plus un composé organique acide du phosphore ayant un groupe acide -POH, en une quantité apte à augmenter la stabilité de la suspension de l'adjvant de détergence dans le surfactif non ionique liquide.
7. Composition selon la revendication 1,

caractérisée en ce qu'elle comprend environ 30 à environ 70 % du surfactif non ionique liquide et de l'éther mono-alkylique d'alkylène-glycol à un rapport en poids du surfactif non ionique à l'éther de glycol dans l'intervalle 05 d'environ 100:1 à 1:1, et environ 10 à environ 60 % de l'adjvant de détergence en suspension.

8. Composition selon la revendication 7, caractérisée en ce qu'elle comprend de plus un composé inhibiteur de formation de gel du type acide polyéther-carboxylique, en une quantité d'environ 0,5 à 10 parties de groupe -COOH lui appartenant pour 100 parties de la somme de l'acide polyéther-carboxylique et du surfactif liquide non ionique ; un composé phosphorique organique acide, à titre d'agent anti-sédimentation, en une quantité d'environ 0,01 à 5 %, et facultativement, un ou plusieurs additifs de détergents choisis parmi des enzymes, des inhibiteurs de corrosion, des agents antimousse, des suppresseurs de mousse, des épaississants, des dispersants, des agents de mise en suspension des 15 salissures, des agents antiredéposition, des agents anti-jaunissement, des colorants, des parfums, des agents d'avivage optique, des modificateurs de pH, des tampons de pH, des agents de blanchiment, des 20 stabilisants d'agent de blanchiment, des activateurs 25 d'agent de blanchiment, et des agents séquestrants.

9. Composition selon la revendication 8, caractérisée en ce qu'elle est au moins sensiblement non aqueuse.

10. Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce que l'adjvant de détergence comprend 30 un polyphosphate de métal alcalin, l'éther d'alkylène-glycol est l'éther monobutylique du diéthylène-glycol, et le surfactif liquide non ionique comprend un alcool gras secondaire en C₁₃ éthoxylé avec environ 8 moles 35 d'oxyde d'éthylène par mole d'alcool gras.

11. Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce que l'acide polyéther-carboxylique

comprend l'ester partiel d'un alcool gras en C₉ à C₁₁ éthoxylé avec environ 5 moles d'oxyde d'éthylène et d'acide succinique ou d'anhydride d'acide succinique, et le composé phosphorique organique acide comprend un ester partiel d'acide phosphorique et d'un alcanol en C₁₆ à C₁₈.

05 12. Composition de nettoyage liquide non aqueuse pouvant être versée à des températures inférieures à environ 5°C et qui ne se gélifie pas lors-
 10 qu'elle est ajoutée à de l'eau à des températures inférieures à environ 20°C, composition caractérisée en ce qu'elle comprend un surfactif liquide non ionique et un éther mono(alkylique en C₁-C₅) de mono- ou poly(alkylène en C₂ à C₃)- glycol et en ce qu'elle est sensiblement
 15 exempte d'eau.

13. Composition selon la revendication 12, caractérisée en ce que le surfactif non ionique liquide est un alcool primaire en C₉ à C₁₂ éthoxylé avec environ 5 à 20 groupes oxyde d'éthylène et l'éther de glycol est l'éther monobutylique du diéthylène-glycol.

14. Composition selon la revendication 12, caractérisée en ce que le surfactif non ionique et l'éther de glycol sont présents dans la composition à un rapport en poids d'environ 100:1 à 1;1.

25 15. Procédé pour remplir un récipient avec une composition de blanchissage liquide non aqueuse dans laquelle le détergent se compose, au moins de façon prédominante, d'un agent tensio-actif liquide non ionique, et pour distribuer la composition depuis ledit récipient jusque dans un bain de lavage dans lequel le linge doit être lavé, cette distribution étant effectuée en dirigeant un jet d'eau de ville non chauffée sur ladite composition contenue dans ledit récipient, de manière que ladite composition soit véhiculée par le courant d'eau jusque dans le bain de lavage, caractérisé en ce qu'il consiste à incorporer dans la composition non aqueuse une quantité d'éther mono(alkylique en C₁-

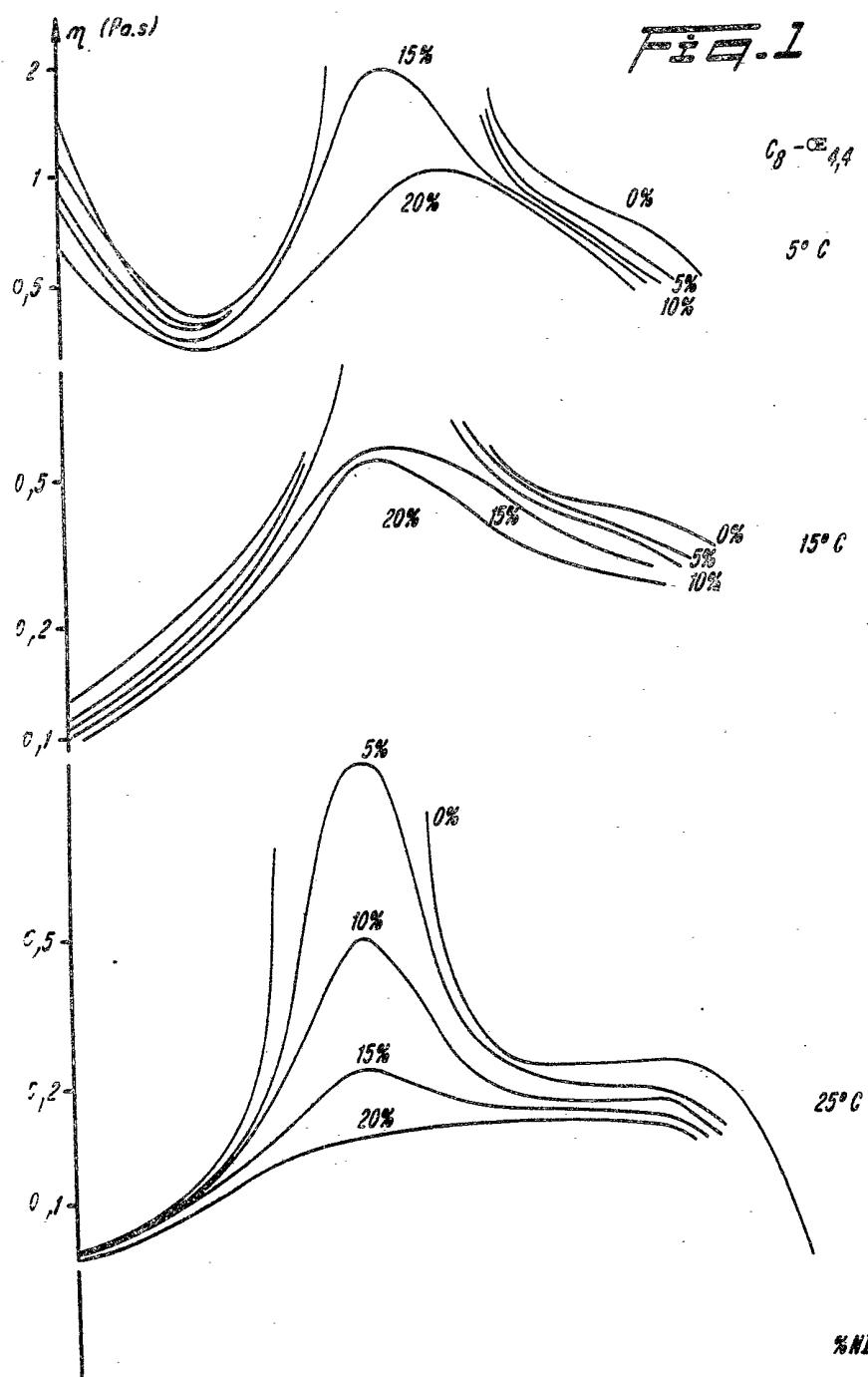
C₅) de mono- ou poly(alkylène en C₂ à C₃)- glycol, de telle manière que la composition puisse être aisément versée dans ledit récipient même lorsqu'elle se trouve à des températures inférieures à la température ambiante, et de manière que la composition ne se gélifie pas lorsqu'elle vient au contact du courant d'eau et se disperse facilement en entrant dans le bain de lavage.

05 16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que l'éther de glycol est l'éther 10 monobutylique du diéthylène-glycol.

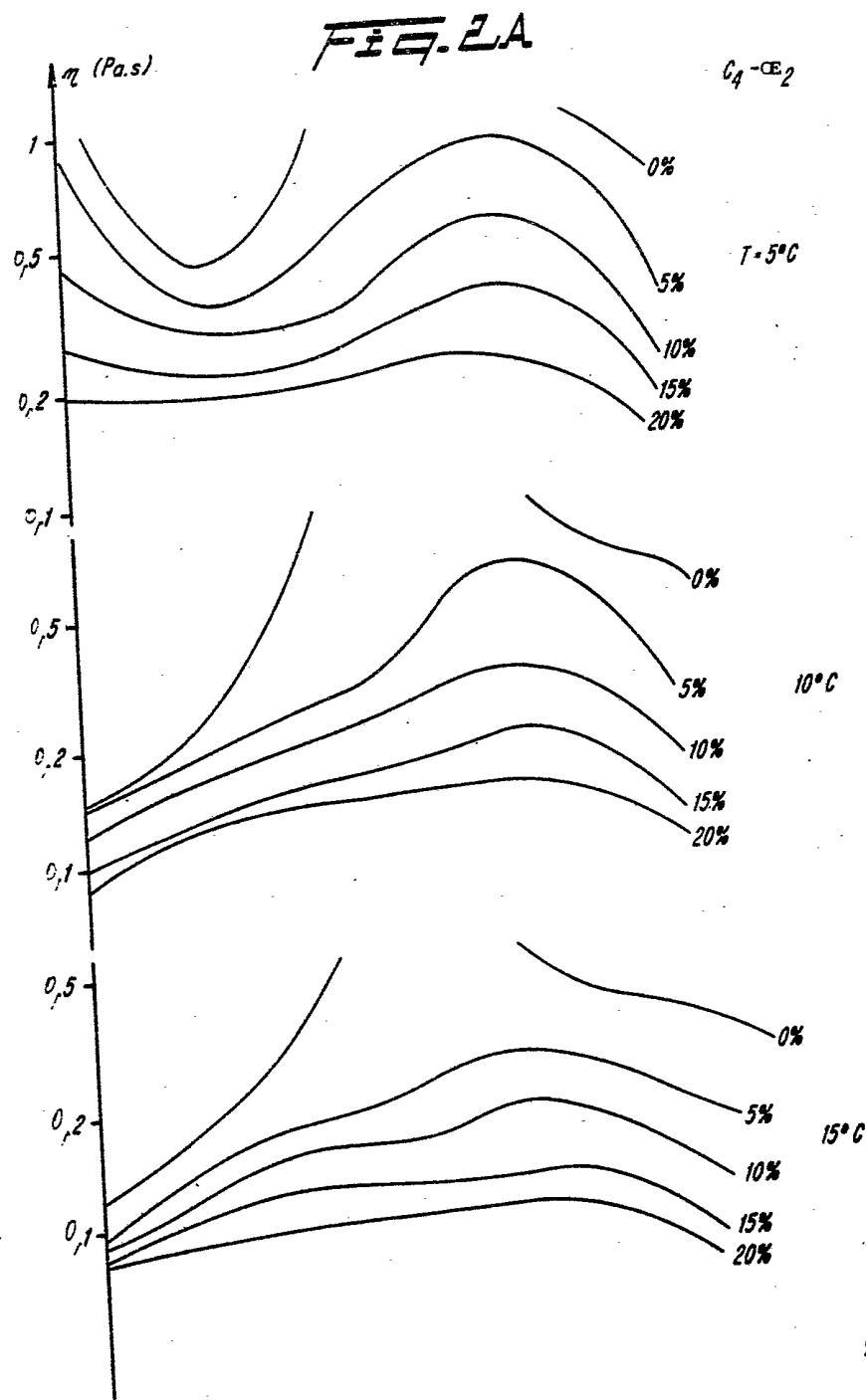
15 17. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que ladite composition détergente contient en outre au moins un adjuvant de détergence en suspension stable dans ledit agent tensio-actif non ionique liquide.

18. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que ledit adjuvant de détergence comprend un polyphosphate de métal alcalin.

1/4

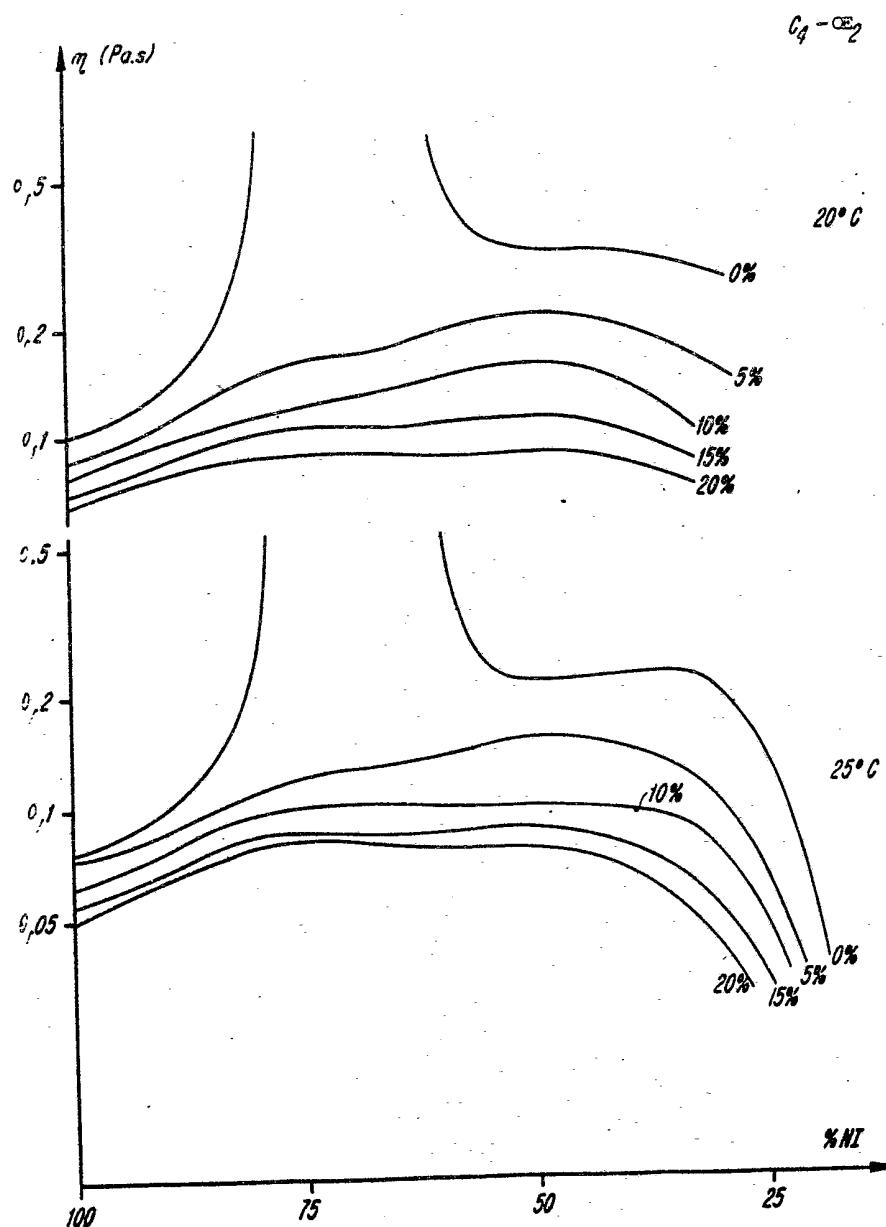


2/4



3/4

FIG. 2B



4/4

