



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1006997A3

NUMERO DE DEPOT : 09300380

Classif. Internat. : C11D C07D C07C

Date de délivrance le : 14 Février 1995

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

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 16 Avril 1993 à 15H20 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : COLGATE-PALMOLIVE COMPANY
Park Avenue 300, NEW YORK N.Y.(ETATS-UNIS D'AMERIQUE)

représenté(e)(s) par : DE PALMENAER Roger, BUREAU VANDER HAEGHEN, Rue Colonel Bourg
108A,- B 1040 BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes
annuelles, pour : COMPOSITION DE BLANCHIMENT PEROXYGENEE.

INVENTEUR(S) : Steltenkamp Robert J., Emerson Road 92, Somerset, New Jersey
(US);Heffner Robert J., Jordans Circle 169, Somerset, New Jersey (US)

PRIORITE(S) 17.04.92 US USA 870362

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) demandeurs(s).

Bruxelles, le 14 Février 1995
PAR DELEGATION SPECIALE :

WUYTS L
Directeur

Composition de blanchiment peroxygénée

La présente invention concerne une composition de blanchiment peroxygénée, qui est activée à la température ambiante ou à des températures plus élevées dans une solution aqueuse. La composition de blanchiment peroxygénée est constituée d'un mélange d'un composé de blanchiment peroxygéné à base de monopersulfate et d'un activateur d'agent de blanchiment à base de cétalalcanedione, qui réagissent mutuellement dans une solution aqueuse pour former une composition de blanchiment du type dioxiranne.

On a déjà utilisé des compositions de blanchiment, de nettoyage, lavage ou lessivage, d'oxydation et de désinfection tant pour l'usage domestique qu'industriel en vue du traitement de surfaces dures et du traitement de tissus.

Les compositions de blanchiment à base d'hypochlorites, lorsqu'on les utilise en concentrations relativement élevées, sont extrêmement efficaces pour l'élimination de taches, mais ces hypochlorites, aussi bien que d'autres agents de blanchiment à base de chlore actif, peuvent cependant gravement endommager les couleurs ou nuances des tissus, tout aussi bien qu'endommager les fibres textiles. En outre, ces compositions de blanchiment liquides à base d'hypochlorites peuvent poser des problèmes de maniement et de conditionnement. L'endommagement aux nuances et aux tissus peut être minimisé par l'emploi d'agents de blanchiment oxygénés plus modérés, comme le monopersulfate de potassium; cependant, les caractéristiques d'élimination de taches des agents de blanchiment peroxygénés laissent bien plus à désirer que celles des agents de blanchiment halogénés plus puissants. Les compositions de blanchiment du commerce, qui contiennent des agents de blanchiment peroxygénés utili-

sent couramment des activateurs qui sont des composés qui augmentent l'effet de l'agent de blanchiment peroxygéné. Des compositions de blanchiment qui ont utilisé divers types d'activateurs d'agents de blanchiment sont
5 décrites dans les publications suivantes : Popkin J.S. Pat. 1,940,768 6 déc. 1933; Baevsky, U.S. Pat. 3,061,550, 30 oct. 1962; MacKellar et al., U.S. Pat. 3,338,839, 29 août 1967; et Woods, U.S. Pat. 3,556,711, 19 janv. 1971. Les activateurs d'agents de blanchiment
10 auxquels on vient juste de faire allusion, représentent une amélioration par rapport aux activateurs antérieurement décrits pour le nettoyage de tissus et de surfaces dures, en raison de l'aptitude du fabricant de préparer des compositions de blanchiment qui sont actives à la
15 température ambiante, tout en causant moins de dommages aux tissus en cours de nettoyage ou de lavage.

Le brevet U.S. n° 3,822,114 décrit une composition de blanchiment comprenant un activateur d'agent de blanchiment peroxygéné et un activateur d'agent de blanchiment à base d'une cétone ou d'un aldéhyde; cependant, le
20 brevet que l'on vient juste de citer ne cite nullement de composition de blanchiment efficace assurant un processus de blanchiment à la température ambiante. Le brevet U.S. 3,822,114 ne décrit ni ne laisse entrevoir
25 les remarquables activateurs d'agents de blanchiment à base de cétaicyclohexanedione de la présente invention, qui confèrent à l'utilisateur l'aptitude de réaliser efficacement un processus de blanchiment à la température ambiante.

30 Robert W. Murray enseigne, dans Chem. Rev. 1989, 89, 1187-1201, la formation de dioxiranes à partir de cétones et de monopersulfates mais ne décrit pas les exceptionnels et nouveaux activateurs d'agents de blanchiment à base de cétaicycloalcanedione de la présente
35 invention, qui permettent la mise en oeuvre à la tempé-

rature ambiante d'un processus de blanchiment sur un tissu taché ou maculé. On peut utiliser la composition de blanchiment peroxygénée directement dans une solution aqueuse pour blanchir un tissu ou une surface rêche ou dure, ou bien, en alternative, on peut ajouter la composition de blanchiment à une composition de nettoyage, de lavage ou de lessivage, comme un détergent pour lessive en poudre, un détergent pour lessive aqueux, une poudre de récurage, une composition de nettoyage de surfaces dures, une composition pulvérulente pour le lavage de la vaisselle en machines automatiques, une composition non aqueuse pour le lavage de la vaisselle en machines automatiques, une composition de blanchiment capillaire, une composition de nettoyage de plaies, une composition de nettoyage dentaire, une composition de blanchiment du papier et un prédétachant.

A nouveau, Waldemar Adam et coll. enseigne, dans Acc. Chem. Res. 1989, 22, 205-211 la formation de dioxiranes à partir de monopersulfates et de cétones, mais, comme dans le cas de la publication de Murray, il n'a nullement réalisé le choix critique d'un activateur d'agent de blanchiment à base d'une cycloalcanedione.

Résumé de l'invention

La présente invention concerne une exceptionnelle et nouvelle composition de blanchiment peroxygénée, que l'on peut également utiliser à titre de composition de nettoyage, de composition désinfectante et de composition oxydante. Les compositions conformes à la présente invention comprennent un composé de blanchiment peroxygéné et un activateur d'agent de blanchiment à base d'une cycloalcanedione, compositions que l'on peut employer pour blanchir ou nettoyer un article à la température ambiante avec un endommagement minimal du tissu.

A la lumière des considérations qui précèdent con-

cernant le blanchiment direct et le transfert de colorant en lessive, la présente invention a pour objet des procédés perfectionnés d'augmentation de l'activité de blanchiment avec substances peroxygénées pour donner des systèmes de blanchiment peroxygénés intéressants, qui sont efficaces à la température ambiante ou à des températures plus élevées pour le nettoyage ou lavage de tissus et de surfaces dures, tant pour l'usage domestique qu'industriel.

10

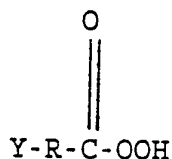
Description détaillée de l'invention

La présente invention concerne un procédé de blanchiment à la température ambiante en solution aqueuse, qui utilise une composition de blanchiment peroxygénée. Les compositions peuvent aussi être employées comme compositions de nettoyage, compositions désinfectantes et compositions oxydantes, en plus de leur emploi à titre de compositions de blanchiment. La combinaison activateur-agent de blanchiment peroxygéné, qui forme la composition de blanchiment, trouve une utilisation intéressante dans de multiples domaines pratiques importants. Par exemple, on peut utiliser un tel système seul ou en combinaison avec d'autres ingrédients facultatifs, pour procéder (1) au blanchiment direct de taches sur des tissus, (2) à l'élimination par blanchiment de taches rencontrées sur des surfaces dures et (3) à l'inhibition du transfert à des articles textiles de colorants solubilisés ou en suspension que l'on rencontre dans les solutions de lessivage. L'agent de blanchiment peroxygéné essentiel et les composants activateurs de la présente invention seront décrits en détail, cette description étant suivie d'une discussion relative à l'emploi de la combinaison tampon-activateur-agent de blanchiment peroxygéné conforme à la présente invention dans certains de ces domaines.

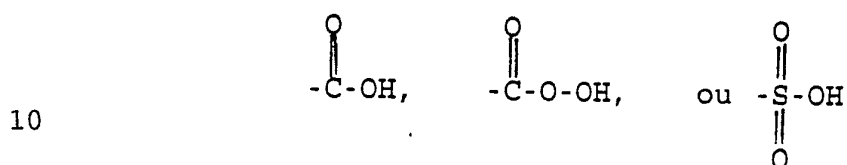
La composition d'agent de blanchiment selon la présente invention comprend un mélange de composé de blanchiment peroxygéné et d'un activateur d'agent de blanchiment peroxygéné à base de cétaicyclohexanedione, solide, dans le rapport pondéral du composé de blanchiment peroxygéné à l'activateur d'agent de blanchiment peroxygéné d'environ 1:1 à environ 100:1, de préférence environ 1:1 à environ 50:1 et, plus avantageusement encore, environ 1:1 à environ 10:1.

Les principaux agents de blanchiment utilisés dans les compositions de l'invention et pour la mise en oeuvre du procédé conforme à l'invention, sont des sels peroxygénés inorganiques et des acides peroxygénés organiques et leurs sels hydrosolubles. A titre d'exemples de sels peroxygénés inorganiques, on peut citer des monopersulfates hydrosolubles et des monoperoxyphosphates hydrosolubles. A titre d'exemples spécifiques de sels de ce genre, on peut citer le monopersulfate de sodium, le monopersulfate de potassium, le monoperphosphate disodique et le monoperphosphate dipotassique. Des sels peroxygénés extrêmement avantageux, c'est-à-dire ceux qui sont les plus fortement activés par des activateurs lors de la mise en oeuvre pratique de l'invention, sont les monopersulfates de sodium et de potassium des formules respectives NaHSO_5 et KHSO_5 . Le monopersulfate de potassium est mis sur le marché par la société E.I. duPont de Nemours and Company, Inc. sous la marque de fabrique "Oxone". L'Oxone contient approximativement 41,5% en poids de KHSO_5 , le reste étant formé de KHSO_4 et de K_2SO_4 en proportions environ égales.

Des peroxyacides utilisables aux fins de la présente invention répondent à la formule générale



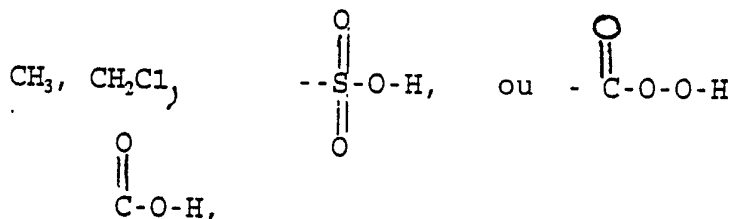
dans laquelle R représente un radical alkylène contenant de 1 à environ 16 atomes de carbone, ou un radical arylène contenant de 6 à environ 8 atomes de carbone et Y représente un atome d'hydrogène, d'halogène, un radical alkyle, aryle ou n'importe quel groupe ou n'importe quels groupes, représentés par :



Ainsi, les peroxyacides organiques ou leurs sels de l'invention peuvent contenir un ou deux radicaux peroxy et peuvent être de nature aliphatique ou aromatique. Lorsque le peroxyacide organique est aliphatique, l'acide non substitué répond à la formule générale

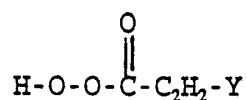


dans laquelle Y peut être, par exemple, un radical



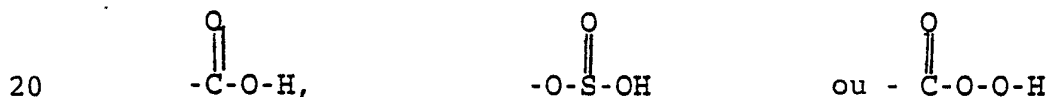
et n peut être un nombre entier dont la valeur varie de 1 à 12, les acides perazélaïques (n=7) représentant les composés préférés. La liaison alkylène et/ou le radical Y (s'il est alkyle) peuvent contenir des atomes d'halogènes ou d'autres substituants non interférants. A titre d'exemples de peroxyacides aliphatiques préférés, on peut citer l'acide diperazélaïque et l'acide dipéradipique.

Lorsque le peroxyacide organique est de nature aromatique, l'acide non substitué répond à la formule générale suivante



15

dans laquelle Y représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical alkyle,



20

par exemple. Le radical



25

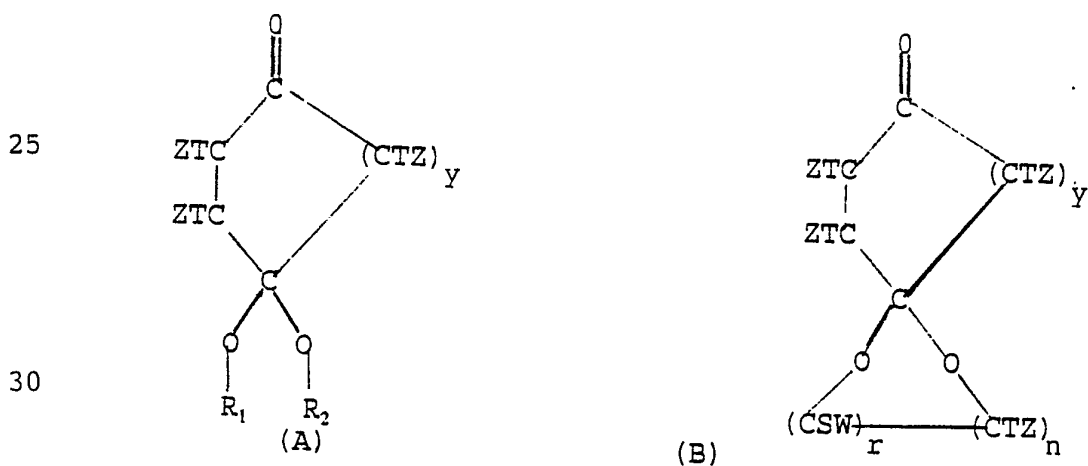
et les groupements Y peuvent se trouver en n'importe quelle position relative autour du noyau aromatique. Le noyau et/ou le radical Y (s'il est alkyle) peuvent contenir n'importe quel substituant non interférant, comme des atomes d'halogènes. A titre d'exemples de peroxyacides aromatiques convenables, ou de sels de ceux-ci, on peut citer l'acide chlorodiperoxyphthalique. Des peroxyacides aromatiques préférés sont l'acide m-chloroperoxybenzoïque et l'acide p-nitroperoxybenzoïque.

35

Un peroxyacide aromatique extrêmement avantageux est l'acide diperoxyisophtalique. On peut employer des mélanges de composés du type sel peroxygéné et des peroxyacides aux fins de mise en oeuvre de la présente invention.

La concentration du composé de blanchiment peroxygéné dans la composition de l'invention varie d'environ 1% en poids à environ 75% en poids, plus spécialement d'environ 5 à environ 60% en poids et, mieux encore, d'environ 5 à 50% en poids. La concentration du composé de blanchiment peroxygéné atteint une valeur suffisante dans la composition pour donner environ 1 ppm à environ 1000 ppm, lorsque la composition est mise en contact avec et dissoute dans de l'eau, à la température ambiante ou à une température supérieure.

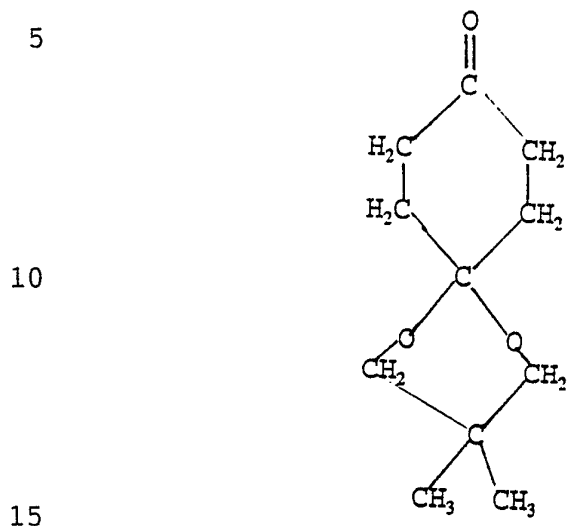
Les activateurs d'agents de blanchiment peroxygénés, qui sont des composés de la présente invention, se caractérisent par les formules choisies dans le groupe essentiellement constitué par les substances des formules suivantes :



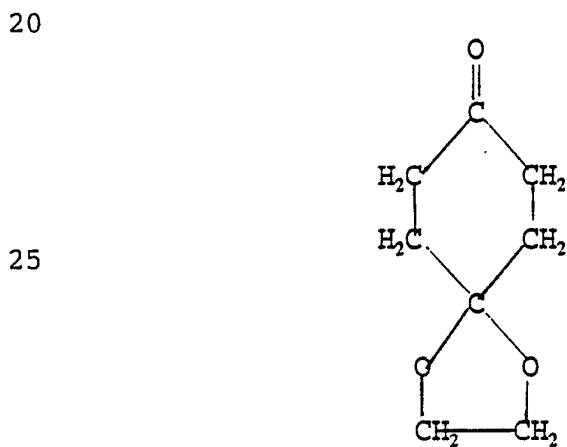
composés parmi lesquels ceux répondant à la structure (B) sont préférés et les symboles R₁ et R₂ sont choisis

indépendamment dans le groupe formé par les radicaux alkyle comportant d'environ 1 à environ 8 atomes de carbone, plus avantageusement, d'environ 1 à environ 6 atomes de carbone, des radicaux alkyle halogénés comportant d'environ 1 à environ 8 atomes de carbone, plus avantageusement d'environ 1 à environ 6 atomes de carbone, des radicaux cycloalkyle comportant d'environ 7 à environ 12 atomes de carbone, plus avantageusement, d'environ 7 à environ 10 atomes de carbone et des radicaux aryle comportant d'environ 6 à environ 12 atomes de carbone et leurs mélanges, T, Z, W et S sont indépendamment choisis dans le groupe formé essentiellement de l'hydrogène, des radicaux alkyle comportant d'environ 1 à environ 8 atomes de carbone, plus avantageusement, d'environ 1 à environ 6 atomes de carbone, les radicaux alkyle halogénés comportant d'environ 1 à environ 8 atomes de carbone, plus avantageusement, d'environ 1 à 6 atomes de carbone, les radicaux cycloalkyle comportant d'environ 6 à environ 12 atomes de carbone, les radicaux arylalkyle comportent d'environ 7 à environ 12 atomes de carbone, plus avantageusement 7 à 10 atomes de carbone, les atomes de fluor, de chlore et de brome et leurs mélanges, y est égal à 1, 2 ou 3, n a une valeur qui varie d'environ 0 à environ 8, de préférence de 0 à 6, r a une valeur qui varie de 0 à 8, de préférence, de 0 à 6. Entrent dans cette classe d'activateurs d'agents de blanchiment peroxygénés, ceux des activateurs d'agents de blanchiment qui possèdent une structure de cycloheptanone, de cyclohexanedione ou de cyclopentanedione, ou l'on donne la plus forte préférence à la structure cyclique cyclohexanedione. Les activateurs d'agents de blanchiment peroxygénés les plus avantageux sont ceux qui possèdent un point de fusion d'au moins 25°C à la pression atmosphérique. Les activateurs d'agents de blanchiment peroxygénés que l'on préfère aux fins de la

présente invention sont ceux qui répondent aux formules suivantes :



qui possède un point de fusion de 49-50°C et



qui possède un point de fusion de 74-76°C.

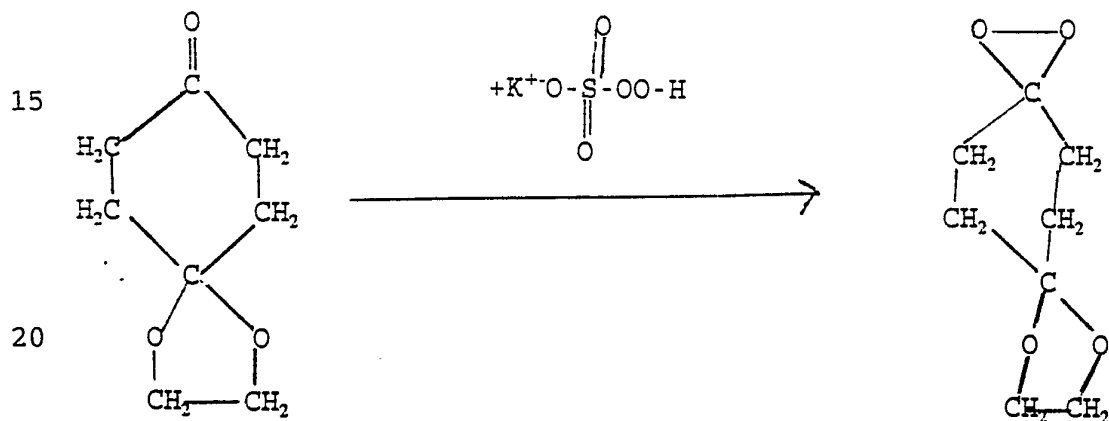
L'activateur d'agent de blanchiment peroxygéné est présent dans la composition en une concentration d'environ 1 à environ 75% en poids, plus avantageusement, d'environ 5 à environ 60% en poids et, mieux encore,

35

d'environ 5 à environ 50% en poids.

Contrairement à une composition de blanchiment contenant du chlore, comme une composition de blanchiment à base d'hypochlorite de sodium, le mécanisme réactionnel du système de blanchiment est un mécanisme donneur d'oxygène, qui forme un intermédiaire du type dioxiranne dans de l'eau, lorsque le mélange du composé de blanchiment et de l'activateur d'agent de blanchiment est mis en contact avec de l'eau à la température ambiante ou à une température supérieure.

Le mécanisme peut être représenté dans son ensemble comme suit :



25

Activateur d'	Agent de blanchiment	Dioxiranne
agent de blanchi-	peroxygéné	intermédiaire
ment		

30

Les activateurs d'agents de blanchiment peroxygénés conformes à la présente invention possèdent, comme on l'a précédemment mentionné, un point de fusion d'au moins 25°C, qui permet à ces activateurs d'agents de blanchiment peroxygénés, solides, contrairement aux activateurs d'agents de blanchiment peroxygénés, liquides, d'être aisément post-mélangés à sec aux compositions concernées. En outre, l'activateur d'agent de

35

blanchiment peroxygéné concerné de la présente invention est totalement activé en la présence d'eau à la température ambiante ou à une température supérieure, il résiste à l'hydrolyse et est biodégradable, ne laissant pas subsister de résidu azoté et est par conséquent sûr vis-à-vis de l'environnement. L'agent de blanchiment peroxygéné réagit avec l'activateur d'agent de blanchiment peroxygéné du type cétal par entrée en contact avec de l'eau pour former l'agent de blanchiment du type dioxiranne dans l'eau.

La concentration du dioxiranne formé dans l'eau est d'environ à environ 1000 parties par million (ppm), plus avantageusement d'environ 1 à environ 500 ppm et, mieux encore d'environ 1 à environ 100 ppm.

La composition de blanchiment peroxygénée, qui peut être utilisée directement dans de l'eau ou sous forme d'additif d'une composition de nettoyage de formule plus complète, comprend le composé de blanchiment peroxygéné et l'activateur d'agent de blanchiment peroxygéné en un rapport pondéral du composé de blanchiment à l'activateur de l'agent de blanchiment d'environ 1:1 à environ 100:1, de préférence, d'environ 1:1 à environ 50:1, mieux encore, d'environ 1:1 à environ 10:1. On peut utiliser la composition de blanchiment peroxygénée à titre d'additif d'une composition de formule plus complète, en une concentration d'environ 1 à environ 75% en poids, de préférence, d'environ 5 à environ 60% en poids et, mieux encore, d'environ 5 à environ 50% en poids, en fonction du type de la composition de nettoyage, afin d'améliorer la durée de vie en pot à la conservation de la composition de blanchiment peroxygénée, soit le monopersulfate, soit l'activateur d'agent de blanchiment du type cétone, peut être encapsulé dans un élément d'encapsulation qui est soluble dans l'eau à une température choisie au préalable en fonction de la solubilité de la

matière d'encapsulation dans l'eau.

Une composition typique de lavage de la vaisselle en machine automatique, pulvérulente, conforme à la présente invention, comprend, en poids :

- 5
- (a) 20 à 70% d'un sel adjuvant de détergence,
 - (b) 5 à 40% d'un silicate de métal alcalin,
 - (c) 0 à 30% d'un carbonate de métal alcalin,
 - (d) 0 à 6% d'un surfactif anionique ou non ionique,
 - 10 (e) 0 à 6% d'un agent antimousse,
 - (f) 0 à 4% d'un agent antifilmogène, choisi dans le groupe essentiellement constitué de la silice, de l'alumine et du dioxyde de titane,
 - (g) 0 à 20% d'un acide polyacrylique de faible poids
 - 15 moléculaire,
 - (h) 0 à 20% d'au moins une enzyme,
 - (i) 1 à 75% d'un composé de blanchiment peroxygéné et
 - (j) 1 à 75% d'un activateur d'agent de blanchiment du type cétalcycloalcanedione.

20

Une composition typique de lavage de la vaisselle en machine automatique, liquide, non aqueuse, comprend approximativement, en poids :

- 25
- (a) 3 à 20% d'un silicate de métal alcalin,
 - (b) 0 à 15% d'un épaississant à base de gel d'argile,
 - (c) 0 à 1% d'un polymère du type hydroxypropylcellulose,
 - (d) 0 à 25% d'un polymère du type polyacrylate de
 - 30 faible poids moléculaire,
 - (e) 0 à 15% d'un surfactif non ionique liquide,
 - (f) 2 à 15% d'un carbonate de métal alcalin,
 - (g) 0 à 7% d'un système stabilisant,
 - (h) 0 à 25% d'un citrate de métal alcalin,
 - 35 (i) 0 à 20% d'au moins une enzyme,

- (j) 0 à 20% d'un véhicule liquide non aqueux,
- (k) 1 à 75% d'un composé de blanchiment peroxygéné et
- (l) 1 à 75% en poids d'un activateur d'agent de blanchiment du type cycloalcanedione.

5

Une composition détergente pulvérulente typique comprend approximativement, en poids :

- (a) 0 à 25% d'au moins un surfactif non ionique,
- 10 (b) 0 à 25% d'au moins un surfactif anionique,
- (c) 0 à 40% d'une zéolite,
- (d) 5 à 45% d'au moins un sel adjuvant de détergence,
- (e) 0 à 5% de polyéthylèneglycol,
- (f) 0 à 10% d'un silicate de métal alcalin,
- 15 (g) 0 à 10% d'un polymère du type polyacrylate de faible poids moléculaire,
- (h) 0 à 30% d'un sulfate de métal alcalin,
- (i) 1 à 75% d'un composé de blanchiment peroxygéné et
- (j) 1 à 75% d'un activateur d'agent de blanchiment du
- 20 type cétaalcyaloalcanedione.

Un détergent de lessive non aqueux, typique comprend approximativement, en poids :

- 25 (a) 20 à 70% d'un surfactif non ionique,
- (b) 0,5 à 20% d'un solvant non aqueux,
- (c) 10 à 60% d'au moins un sel adjuvant de détergence,
- (d) 0,5 à 1,5% d'un agent antimousse,
- (e) 1 à 75% d'un composé de blanchiment peroxygéné et
- 30 (f) 1 à 75% d'un activateur d'agent de blanchiment du type cétaalcyaloalcanedione.

Une composition de nettoyage ou de récurage typique comprend approximativement, en pourcent en poids :

	(a) Silex blanc	90,85
	(b) Détergent	2,0
	(c) Soude	6,0
	(d) Système de blanchiment	
5	à base de dioxiranne	1,0
	(e) Parfum	0,15

Une composition de blanchiment en poudre, non concentrée, typique, comprend approximativement, en pourcent en poids :

	(a) 1 à 75%	de monopersulfate de potassium,
	(b) 1 à 75%	de cétaalcycloalcanedione,
	(c) 2 + 10%	de carbonate de sodium (soude),
15	(d) Reste	sulfate de sodium
	(e) 0 à 10%	d'enzymes

Une description plus détaillée des ingrédients utilisés dans les formules précédemment définies est la suivante:

Les surfactifs non ioniques que l'on peut utiliser dans les compositions sont bien connus. On peut utiliser une très large variété de ces surfactifs.

Les détergents organiques synthétiques non ioniques sont généralement décrits comme étant des alcools gras éthoxylés-propoxylés, qui sont des surfactifs à faible moussage et éventuellement bloqués ou coiffés, caractérisés par la présence d'un groupe organique hydrophobe et d'un groupe organique hydrophile et sont produits, de manière typique, par la condensation d'un composé hydrophobe organique aliphatique ou alkylaromatique avec l'oxyde d'éthylène et/ou l'oxyde de propylène (hydrophile de nature). On peut condenser pratiquement n'importe quel composé hydrophobe, comportant un radical carboxyle, hydroxyle, amido ou amino, avec un atome

d'hydrogène attaché à l'oxygène ou à l'azote, avec l'oxyde d'éthylène ou l'oxyde de propylène, ou avec le produit de polyhydratation de celui-ci, le polyéthylène-glycol, pour former un détergent non ionique. La longueur de la chaîne hydrophile ou polyoxyéthylénique peut être aisément ajustée pour obtenir l'équilibre souhaité entre les radicaux hydrophobe et hydrophile. Des surfactifs non ioniques appropriés typiques sont ceux décrits dans les brevets US n° 4,316,812 et 3,630,929.

De préférence, les détergents non ioniques que l'on utilise sont les produits lipophiles polyalcoylés à faible moussage, dans lesquels on parvient à l'équilibre hydrophile-lipophile voulu par l'addition d'un radical poly-alcoxy inférieur hydrophile à un groupement lipophile. Une classe préférée de détergents non ioniques que l'on utilise est celle formée par des alcanols supérieurs à polyalcoxylation inférieure, dans lesquels les alcanols comportent de 9 à 18 atomes de carbone et dans lesquels le nombre de moles d'unités oxyde d'alkylène inférieur (2 ou 3 atomes de carbone) varie de 3 à 15. Il est préférable d'utiliser les matières dans lesquelles l'alcanol supérieur est un alcool gras supérieur comportant de 9 à 11 ou 12 à 15 atomes de carbone et qui contient de 5 à 15 ou 5 à 16 groupes alcoxy inférieur par mole. De préférence, le radical alcoxy inférieur est le groupe éthoxy, mais, dans certaines circonstances, on peut, si cela se révèle souhaitable, le mélanger à des radicaux propoxy, ces derniers, s'ils sont présents, constituant habituellement la fraction majeure (plus de 50%). A titre d'exemples de composés de ce genre, on peut citer ceux dans lesquels l'alcanol comporte de 12 à 15 atomes de carbone et qui contiennent environ 7 radicaux oxyde d'éthylène par mole.

Les produits non ioniques intéressants sont représentés par la série des produits Plurafac à faible

moussage de la société BASF Chemical Company, qui sont constitués par le produit de la réaction 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, terminée par un radical hydroxyle. A titre d'exemples de produits de ce genre, on peut citer le produit A (un alcool gras en C₁₃-C₁₅ condensé avec 6 moles d'oxyde d'éthylène et 3 moles d'oxyde de propylène), le produit B (un alcool gras en C₁₃-C₁₅ condensé avec 7 moles d'oxyde de propylène et 4 moles d'oxyde d'éthylène) et le produit C (un alcool gras en C₁₃-C₁₅ condensé avec 5 moles d'oxyde de propylène et 10 moles d'oxyde d'éthylène). Des surfactifs particulièrement appropriés sont les Plurafac LF132 et LF231, qui sont des surfactifs non ioniques coiffés ou bloqués. Un autre surfactif non ionique liquide que l'on peut employer est vendu sous la marque de fabrique Lutensol SC 9713.

Les surfactifs non ioniques du type Synperonic de ICI, comme le produit de marque Synperonic LF/D25, sont des surfactifs non ioniques particulièrement préférés que l'on peut employer dans les compositions détergentes pulvérulentes pour le lavage de la vaisselle en machine automatique, conformes à la présente invention.

D'autres surfactifs intéressants sont le Neodol 25-7 et le Neodol 23-6,5, produits qui sont fabriqués par la société Shell Chemical Company, Inc. Le dernier cité est un produit de condensation d'un mélange d'alcools gras supérieurs comptant, en moyenne, environ 12 à 13 atomes de carbone et dont le nombre de radicaux oxyde d'éthylène présents avoisine environ 6,5. Les alcools supérieurs sont des alcanols primaires. D'autres exemples de détergents de ce genre sont le Tergitol 15-S-7 et le Tergitol 15-S-9 (marques de fabrique enregistrées), qui sont, tous deux, des éthoxylates d'alcools

secondaires linéaires fabriqués par Union Carbide Corp. Le premier cité est un produit d'éthoxylation mixte d'un alcanol secondaire linéaire à 11-15 atomes de carbone avec sept moles d'oxyde d'éthylène et le composé cité
5 en dernier lieu est un produit similaire, mais ayant réagi avec neuf moles d'oxyde d'éthylène.

Sont également intéressants dans les compositions de l'invention, à titre de composants du détergent non ionique, des substances non ioniques de poids moléculaire élevé, comme le Neodol 45-11, qui sont des produits de condensation de l'oxyde d'éthylène similaires
10 d'alcools gras supérieurs, où les alcools gras supérieurs comportent de 14 à 15 atomes de carbone et où le nombre de radicaux oxyde d'éthylène par mole est d'environ 11. De tels produits sont fabriqués par la société
15 Shell Chemical Company.

Dans les alcanols supérieurs la substitution polyalcoylée inférieure préférés, en vue d'obtenir le meilleur équilibre des groupements hydrophiles et lipophiles,
20 le nombre des radicaux alcoxy inférieurs variera habituellement de 40% à 100% du nombre d'atomes de carbone dans l'alcool supérieur, de préférence de 40 à 60% de ceux-ci et le détergent non ionique contiendra, de préférence, au moins 50% d'un tel alcanol supérieur à
25 substitution polyalcoylée inférieure.

Les alkylpolysaccharides sont des surfactifs qui sont également intéressants seuls ou en combinaison avec les surfactifs susmentionnés et comportent ceux possédant un radical hydrophile contenant d'environ 8 à environ
30 20 atomes de carbone, de préférence d'environ 10 à environ 16 atomes de carbone, plus avantageusement encore de 12 à 14 atomes de carbone et possédant un radical polysaccharidique hydrophile contenant de 1,5 à environ 10, de préférence d'environ 1,5 à 4 et, mieux
35 encore, de 1,6 à 2,7, unités saccharide (par exemples

galactoside, glucoside, fructoside, glucosyle, fructosyle et/ou galactosyle). On peut utiliser des mélanges de groupements saccharidiques dans les surfactifs alkylpolysaccharidiques. Le nombre x indique la quantité d'unités saccharide dans un surfactif alkylpolysaccharidique particulier. Pour une molécule d'alkylpolysaccharide particulière, x peut uniquement être représenté par des nombres entiers. Dans le présent mémoire, les valeurs de x doivent être comprises comme constituant des valeurs moyennes. Le groupe hydrophobe (R) peut être attaché à la position 2, 3 ou 4, plutôt qu'à la position 1 (donnant ainsi 3.g. un glucosyle ou galactosyle par opposition à un glucoside ou galactoside). Cependant, la fixation par la position 1, c'est-à-dire glucosides, galactosides, fructosides, etc, est préférable. Dans le produit préféré, les unités saccharide supplémentaires sont attachées, de manière prédominante, à la position 2 de l'unité saccharide antérieure. La fixation par les positions 3, 4 et 6 peut également se produire. Facultativement et de manière moins souhaitable, une chaîne du type polyalcoolate unissant le groupement hydrophobe (R) et la chaîne polysaccharidique peut être présente. Le groupement alcoolate préféré est le groupement éthylate.

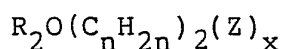
Des groupes hydrophobes typiques comprennent des radicaux alkyle, saturés ou non saturés, ramifiés ou non ramifiés, contenant d'environ 8 à environ 20, de préférence d'environ 10 à environ 16, atomes de carbone. De préférence, le radical alkyle peut contenir jusqu'à 3 radicaux hydroxyle et/ou la chaîne polyalcoolate peut contenir jusqu'à environ 30, de préférence moins de 10, plus avantageusement 0, groupement alcoolate.

Des alkylpolysaccharides convenables sont les décyl, dodécyl, tétradécyl, pentadécyl, hexadécyl et octadécyl, di-, tri-, tétra-, penta- et hexagluco-sides, galactosides, lactosides, fructosides, fructosyles, lac-

tosyles, glucosyles et/ou galactosyles et leurs mélanges.

Les alkylmonosaccharides sont relativement moins solubles dans l'eau que les alkylpolysaccharides supérieurs. Lorsqu'on les utilise en mélange à des alkylpolysaccharides, les alkylmonosaccharides sont solubilisés dans une certaine mesure. L'utilisation d'alkylmonosaccharides en mélange à des alkylpolysaccharides constitue un mode préféré de mise en oeuvre de l'invention. Les mélanges appropriés comprennent les cocoalkyl-, di-, tri-, tétra- et pentaglycosides et des suifalkyltétra-, penta- et hexaglycosides.

Les alkylpolysaccharides préférés sont des alkylpolyglycosides répondant à la formule :

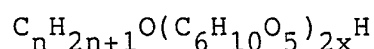


dans laquelle Z dérive du glucose, R est un groupe hydrophobe choisi parmi les radicaux alkyle, alkylphényle, hydroxyalkylphényle et leurs mélanges, où les radicaux alkyle contiennent d'environ 10 à environ 18, de préférence de 12 à 14 atomes de carbone, n est égal à 2 ou à 3 et est de préférence égal à 2, r a une valeur qui varie de 0 à environ 10, étant entendu qu'il est de préférence égal à 0 et x varie de 1,5 à environ 8, de préférence de 1,5 à 4, mieux encore de 1,6 à 2,7. Pour préparer ces composés, on peut faire réagir un alcool à longue chaîne (R_2OH) avec le glucose, en présence d'un catalyseur acide, pour former le glucoside voulu. En alternative, les alkylpolyglycosides peuvent se préparer par un procédé en deux étapes selon lequel un alcool à courte chaîne (R_1OH) peut être mis en réaction avec du glucose en présence d'un catalyseur acide pour former le glucoside désiré. En alternative, les alkylpolyglycosides peuvent se préparer par un procédé en deux étapes

selon lequel un alcool à courte chaîne (C_1-C_6) est amené à réagir avec le glucose ou un polyglucoside ($x=2$ à 4) pour donner un alkyl(courte chaîne)glucoside ($x=1$ à 4) que l'on fait, à son tour, réagir avec un alcool à
5 longue chaîne (R_2OH) pour déplacer l'alcool à courte chaîne et obtenir l'alkylpolyglucoside voulu. Lorsque l'on a recours à ce procédé en deux étapes, la teneur en alkyl(courte chaîne)glucoside de la matière alkylpolyglucosidique finale doit être inférieure à 50%, de préférence inférieure à 10%, plus avantageusement inférieure à 5%, mieux encore, être égale à 0% par rapport à
10 l'alkylpolyglucoside. La proportion de l'alcool non entré en réaction (la teneur en alcool gras libre) dans le surfactif alkylpolysaccharidique souhaité est de préférence inférieure à environ 2%, plus avantageusement inférieure à environ 0,5%, en poids par rapport au total de l'alkylpolysaccharide. Pour certaines utilisations, il est souhaitable d'avoir une teneur en alkylmonosaccharide inférieure à environ 10%.

20 Telle qu'on l'utilise dans le présent mémoire, l'expression "surfactif alkylpolysaccharidique" ou "surfactif du type alkylpolysaccharide" est destinée à désigner tant les surfactifs préférés dérivés du glucose et du galactose que les surfactifs alkylpolysaccharidiques
25 moins préférés. Dans la totalité du présent mémoire, "alkylpolyglucoside" s'utilise pour aussi inclure les alkylpolyglycosides, parce que la stéréochimie du groupement saccharide est changée au cours de la réaction de préparation.

30 Un surfactif du type APG glycoside, particulièrement préféré, est l'APG 625 glycoside fabriqué par la société Henkel Corporation de Ambler, PA. L'APG 25 est un alkylpolyglycoside non ionique caractérisé par la formule suivante :



dans laquelle n=10 (2%) n=12 (65%), n=14 (21-28%), n=16 (4-8%) et n=18 (0,5%) et x (degré de polymérisation)=
 5 1,6. L'APG 625 possède un pH de 6 à 8 (10% d'APG 625 dans de l'eau distillée), une masse spécifique à 25°C de 1,1 g/ml, une densité apparente à 25°C de 9,1 kg/gallon, un HLB calculé (HLB=équilibre hydrophile lipophile) d'environ 12,1 et une viscosité Brookfield à 35°C, bro-
 10 che 21, de 5 à 10 tpm, d'environ 3.000 à environ 7.000 cps. On peut employer des mélanges de deux ou de plus de deux des surfactifs non ioniques liquides et, dans certains cas, on peut obtenir des avantages par l'utilisation de ces mélanges.

15 D'autres matières actives détergentes, intéressantes dans les compositions selon l'invention, sont des surfactifs dispersibles dans l'eau du type bétaine, sulfoxyde, oxyde de phosphine, oxyde d'amine, anionique, organique, les surfactifs anioniques étant les plus
 20 avantageux. Des surfactifs particulièrement préférés aux fins de la présente invention sont les mono- et/ou dialkyl(C₈-C₁₄)diphényloxydes mono- et/ou di-sulfates de métaux alcalins, linéaires ou ramifiés, disponibles dans le commerce, par exemple sous les marques de fabrique
 25 DOWFAX 3B-2 et DOWFAX 2A-1. En outre, le surfactif doit être compatible avec les autres ingrédients de la composition. D'autres surfactifs qui ne sont pas savons, anioniques, organiques, convenables, comprennent les sec-alkylsulfates, les alkylarylsulfonates, les alkyl-
 30 sulfonates et les alkylsulfates, primaires. A titre d'exemples de composés de ce genre, on peut citer les alkyl(C₁₀-C₁₈)sulfates de sodium, comme le dodécylsulfate de sodium et l'alcool de suif sulfate de sodium, des alcane(C₁₀-C₁₈)sulfonates de sodium, comme l'hexadé-
 35 cyl-1-sulfonate de sodium et des alkyl(C₁₂-C₁₈)benzène-

sulfonates de sodium, comme des dodécylbenzènesulfonates de sodium. Les sels de potassium correspondants peuvent également s'utiliser.

A titre d'autres détergents ou surfactifs appropriés, les surfactifs du type oxyde d'amine sont typiquement de la structure R_2R_1NO , dans laquelle chaque symbole R_1 représente un radical alkyle inférieur, par exemple méthyle et R_2 représente un groupe alkyle à longue chaîne possédant de 8 à 22 atomes de carbone, par exemple un radical lauryle, myristyle, palmityle ou cétyle. Au lieu d'un oxyde d'amine, on peut utiliser un oxyde de phosphine surfactif correspondant R_2R_1PO , ou sulfoxyde correspondant RR_1SO . Des surfactifs du type bétaine répondent typiquement à la structure $R_2R_1N^+R''COO^-$, dans laquelle chaque symbole R représente un radical alkylène inférieur comportant de 1 à 5 atomes de carbone. Des exemples spécifiques de ces surfactifs comprennent le lauryl-diméthylamineoxyde, le myristyl-diméthylamineoxyde, les sulfoxydes et oxydes de phosphine correspondants et les bétaines correspondantes, y compris l'acétate de dodécyldiméthylammonium, le penta-noate de tétradécyléthylammonium, l'hexanoate d'hexadécyldiméthylammonium et analogues. Pour assurer la biodégradabilité, les radicaux alkyle dans ces surfactifs doivent être linéaires et ce sont donc ces composés que l'on préfère.

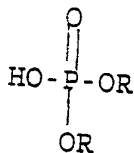
Des surfactifs du type susmentionné, tous bien connus dans la technique, sont décrits, par exemple, dans les brevets US 3,985,668 et 4,271,030. Si l'on n'utilise pas d'agent de blanchiment chloré, alors n'importe lesquels des surfactifs non ioniques à faible moussage, bien connus, tels que des alcools gras alcoxylés, par exemple des produits de condensation d'oxyde d'éthylène-oxyde de propylène d'alcools gras en C_8 à C_{22}

peuvent aussi s'employer. Pour l'acide laurique (P.F. = 46°C), une température élevée d'environ 35°C à 50°C peut être employée.

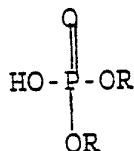
L'inhibition de la mousse est importante pour augmenter l'efficiencia d'une machine à laver la vaisselle et d'une machine à laver le linge et pour minimiser les effets de déstabilisation qui pourraient se produire en raison de la présence d'un excès de mousse dans la machine de lavage au cours de l'utilisation. La mousse peut être réduite par un choix approprié du type et/ou de la quantité de matière détergente active, le principal composant producteur de mousse. Le degré de moussage dépend également quelque peu de la dureté de l'eau de lavage présente dans la machine, si bien qu'un ajustement convenable des proportions des sels adjuvants, comme le NaTPP, exerçant un effet d'adoucissement sur l'eau, peut aider à inhiber le moussage dans un certain degré. Cependant, il est généralement préférable d'inclure un inhibiteur de mousse ou un agent de réduction de la formation de mousse, stable, à l'agent de blanchiment au chlore.

Sont particulièrement efficaces, des esters alkyliques de l'acide phosphorique de la formule :

25



et, plus particulièrement, les esters du type phosphate acide d'alkyle de la formule



Dans les formules ci-dessus, l'un des ou les deux groupes R dans chaque type d'ester peut indépendamment représenter un radical alkyle en C_{12} - C_{20} ou un radical alkyle éthoxylé. Les dérivés éthoxylés de chaque type d'ester, par exemple les produits de condensation d'une mole d'ester avec de 1 à 10 moles, de préférence 2 à 6 moles, plus avantageusement 3 ou 4 moles, d'oxyde d'éthylène peuvent aussi s'employer. Certains exemples des produits précités sont disponibles dans le commerce, comme les produits SAP de Hooker et LPKN-158 de Knap-sack. On peut employer des mélanges des deux types, ou n'importe quel autre type stable d'agent de blanchiment au chlore, ou des mélanges de mono- et diesters du même type. On préfère tout particulièrement un mélange d'esters du type phosphate acide de mono- et dialkyle en C_{16} - C_{18} , comme les phosphates acides de monostéaryle/distéaryle 1,2/1 et les produits de condensation avec 3 à 4 moles d'oxyde d'éthylène de ceux-ci. Lorsqu'on l'utilise, des proportions de 0 à 1,5% en poids, de préférence, 0,05 à 0,5% en poids, d'agent diminuant la formation de mousse dans la composition sont typiques, le rapport pondéral du composant détergent actif à l'agent réducteur de mousse variant généralement d'environ 10:1 à 1:1 et, de préférence, d'environ 5:1 à 1:1. D'autres agents antimousse que l'on peut utiliser comprennent, par exemple, les silicones connues, comme les produits vendus par la société Dow Chemicals. En outre, c'est une caractéristique avantageuse de la présente invention que n'importe lesquels des sels stabilisants, comme les sels du type stéarate, par exemple le stéarate d'aluminium, lorsqu'ils sont incorporés aux compositions de l'invention, sont également efficaces comme inhibiteurs de mousse.

A titre d'exemples spécifiques d'au moins un des sels adjuvants de détergence de métaux alcalins utilisés

dans la composition comprennent les polyphosphates, comme les pyrophosphates de métaux alcalins, les tripolyphosphates de métaux alcalins, les métaphosphates de métaux alcalins et analogues, par exemple le tripolyphosphate de sodium ou de potassium (hydraté ou anhydre), le pyrophosphate tétrasodique ou tétrapotassique, l'hexamétaphosphate de sodium ou de potassium, l'orthophosphate trisodique ou tripotassique et analogues, le carbonate de sodium ou de potassium, le citrate de sodium ou de potassium, le nitrilotriacétate de sodium ou de potassium et analogues. Les adjuvants à base de phosphates, s'ils ne sont pas exclus en raison de réglementations locales, sont préférés et on préfère tout particulièrement des mélanges de pyrophosphate tétrapotassique (TKPP) et de tripolyphosphate de sodium (NaTPP) (plus spécialement l'hexahydrate). Des rapports typiques de NaTPP à TKPP fluctuent d'environ 2:1 à 1:8, plus spécialement d'environ 1:1,1 à 1:6. La quantité totale de sels adjuvants de détergence se situe de préférence entre environ 5 et 45% en poids, mieux encore entre environ 15 et 35% en poids et tout particulièrement entre 18 et 30% en poids par rapport à la composition.

En relation avec les sels adjuvants, on utilise facultativement des polyacrylates non réticulés, de faibles poids moléculaires, possédant un poids moléculaire d'environ 1.000 à environ 100.000, plus avantageusement d'environ 2.000 à environ 80.000. Un polyacrylate de faible poids moléculaire préféré est le produit Nora-sol LMW45ND fabriqué par Norsoshaas et possédant un poids moléculaire d'environ 4.500. Ces polyacrylates de faible poids moléculaire s'utilisent en une concentration d'environ 0 à 15% en poids, de préférence, 0,1 à 10% en poids.

D'autres polymères non réticulés, de faibles poids

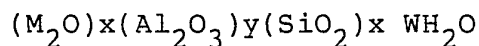
moléculaires, intéressants, sont l'Acusol 640D (marque de fabrique déposée) de fabrication Rohm en Haas et Norasol QR1014 de fabrication Norsoshaas, possédant un poids moléculaire selon la chromatographie en phase gazeuse de 10.000.

La composition peut contenir un système d'adjuvant sans phosphate, qui comprend un mélange de particules dépourvues de phosphate, qui est un sel adjuvant et un polyacrylate de faible poids moléculaire. Un sel adjuvant solide préféré est un carbonate de métal alcalin, comme le carbonate de sodium ou le citrate de sodium, ou un mélange de carbonate de sodium et de citrate de sodium. Lorsque l'on utilise un mélange de carbonate de sodium et de citrate de sodium, un rapport pondéral de carbonate de sodium à citrate de sodium est d'environ 9:1 à environ 1:9, plus avantageusement d'environ 3:1 à environ 1:3.

D'autres sels adjuvants que l'on peut mélanger au carbonate de sodium et/ou citrate de sodium sont des gluconates, phosphonates et des sels de l'acide nitri-loacétique. En combinaison avec les sels adjuvants, on choisit éventuellement des polyacrylates de faible poids moléculaire possédant un poids moléculaire d'environ 1.000 à environ 100.000, plus avantageusement d'environ 2.000 à environ 80.000. Des polyacrylates de faible poids moléculaire préférés sont les produits Sokalan CP45 et Sokalan CP5 (marques de fabrique déposées) fabriqués par BASF et possédant un poids moléculaire d'environ 70.000. Un autre polyacrylate de faible poids moléculaire préféré est le produit de la marque de fabrique Acrysol LMW45ND fabriqué par la société Rohm et Haas et possédant un poids moléculaire d'environ 4.500.

Le produit de marque déposée Sokalan CP45 est un copolymère d'un polyacide et d'un anhydride d'acide. Une telle matière possède une absorption d'eau à 38°C et 78%

d'humidité relative inférieure à environ 40% et, de préférence, inférieure à environ 30%. L'adjuvant est vendu dans le commerce sous la marque de fabrique Sokalan CP45. C'est un copolymère partiellement neutralisé de l'acide méthacrylique et de l'anhydride maléique. Le produit de la marque de fabrique Sokalan CP45 est le copolymère totalement neutralisé de l'acide méthacrylique et de l'anhydride maléique. Le produit de marque de fabrique Sokalan CP45 est classé comme étant un agent de mise en suspension et antiredéposition. Cet agent de mise en suspension possède une faible hygroscopicité par suite d'une teneur en radicaux hydroxyle diminuée. Un objectif est d'utiliser des agents de mise en suspension et antiredéposition qui possèdent une faible hygroscopicité. Des polyacides copolymérisés possèdent cette propriété et, plus particulièrement lorsqu'ils sont partiellement neutralisés. Le produit de marque de fabrique Aucsol 640ND fourni par Rohm et Haas est un autre agent de mise en suspension et antiredéposition intéressant. Un autre adjuvant est le produit de marque de fabrique Sokalan 9786X qui est un copolymère de silicates comme décrit dans le brevet britannique n° 1,504,168, le brevet US n° 4,409,136 et les brevets canadiens nos. 1072835 et 1087477. Un exemple de zéolites amorphes intéressants aux fins de la présente invention peut se trouver dans le brevet belge n° 835.351. Les zéolites répondent à la formule suivante :



dans laquelle x est égal à 1, y varie de 0,8 à 1,2 et est de préférence égal à 1, z varie de 1,5 à 3,5 et plus et, de préférence, de 2 à 3 et w varie de 0 à 9, de préférence de 2,5 à 6 et M représente de préférence le sodium. Une zéolite typique est du type A ou de struc-

ture similaire, le type 4A étant particulièrement avantageux. Les aluminosilicates préférés possèdent des pouvoirs d'échange d'ions calcium d'environ 200 milli-équivalents par gramme ou plus, par exemple 400 meq/g.

5 Les silicates de métaux alcalins constituent des agents anticorrosion intéressants, qui fonctionnent pour rendre la composition anticorrosive vis-à-vis d'ustensiles de ménage et des pièces ou organes de machines à laver la vaisselle automatiques. Des silicates de sodium de rapports $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ de 1:1 à 1:3,4, plus spécialement d'environ 1:2 à 1:3, sont préférés. On peut aussi utiliser des silicates de potassium des mêmes rapports. Les silicates préférés sont le disilicate de sodium (hydraté ou anhydre) et le métasilicate de sodium.

15 Les agents épaississants que l'on peut utiliser pour assurer la stabilité physique de la suspension et l'augmentation de la viscosité sont ceux qui gonflent et développent des propriétés thixotropes dans un environnement non aqueux. Ces produits comprennent des matières polymériques organiques et des argiles modifiées par voie inorganique et organique. En essence, on peut employer n'importe quelle argile, pour autant qu'elle gonfle dans un milieu non aqueux et développe des propriétés thixotropes. Une argile préférée est la bentonite. Un agent gonflant est utilisé avec l'argile du type bentonite. L'agent gonflant préféré est une combinaison de carbonate de propylène et d'éther méthylique de tripropylèneglycol. Cependant, on peut utiliser toute autre substance qui amène la bentonite à gonfler dans un environnement aqueux et, par conséquent, à développer des propriétés thixotropes.

20 Les matières servant de véhicules liquides non aqueuses que l'on peut utiliser pour les compositions liquides non aqueuses comprennent les glycols supé-

rieurs, les polyglycols, les polyoxydes et les éthers de glycols. Les substances convenables sont le propylèneglycol, le polyéthylèneglycol, le polypropylèneglycol, l'éther monoéthylique du diéthylèneglycol, l'éther mono-
5 propylique du diéthylèneglycol, l'éther monobutylique du diéthylèneglycol, l'éther méthylique du tripropylèneglycol, l'éther méthylique du propylèneglycol (PM), l'éther méthylique du dipropylèneglycol (DPM), l'acétate de l'éther méthylique du propylèneglycol (PMA), l'acétate
10 de l'éther méthylique du dipropylèneglycol (DPMA), l'éther n-butylique de l'éthylèneglycol et l'éther n-propylique de l'éthylèneglycol. Un véhicule non aqueux préféré suivant l'invention est le polyéthylèneglycol 200 (PEG200) ou le polyéthylèneglycol 300 (PEG300).

15 D'autres solvants intéressants sont l'oxyde d'éthylène/oxyde de propylène, un copolymère stochastique liquide, comme la série de solvants de marque de fabrique déposée Synalox de la société Dow Chemical (par exemple Synalox 50-50B). D'autres solvants appropriés
20 encore sont des éthers du propylèneglycol, comme les produits PnB, DPnB et TPnB (éther mono-n-butylique du propylèneglycol, éthers mono-n-butyliques du dipropylèneglycol et du tripropylèneglycol), vendus par la société Dow Chemical sous la marque de fabrique Dowanol. De
25 même convient également l'éther monométhylique du tripropylèneglycol "TPM Dowanol" de la société Dow Chemical. Une autre série de solvants intéressante est constituée par les produits fournis par CCA Biochem de Hollande, tels que Plurasolv[®] ML, Plurasolv[®] LS(s),
30 Plurasolv[®] EL, Plurasolv[®] IPL et Plurasolv[®] BL.

Des mélanges de solvants PEG et de solvants Synalox ou PnB, DPnB, TPnB et TPM sont également intéressants. Des mélanges préférés sont constitués de PEG 300/Synalox 50-50B et PEG 300/TPnB en des rapports pondéraux d'environ 95:5 à 20:80, plus avantageusement d'environ 90:10 à
35

50:50. Les surfactifs non ioniques coiffés EP/PO peuvent s'utiliser à titre de véhicule solvant liquide et un exemple d'un tel surfactif non ionique est le produit Plurafac LF/132 vendu par BASF.

5 Le système utilisé dans la présente composition pour assurer la stabilité de phases (système stabilisant) peut comprendre une silice finement divisée, comme les produits de marques de fabrique déposées Cab-O-Sil M5, Cab-O-Sil EH5, Cab-O-Sil TS720 ou Aerosil 200, que
10 l'on utilise à une concentration d'environ 0 à environ 4,0% en poids, de préférence d'environ 0,5 à environ 3,0% en poids. On utilise également à titre de système stabilisant des mélanges de silice finement divisée, comme Cab-O-Sil et d'agents épaississants associatifs
15 non ioniques, tels que les produits des marques de fabrique déposées Dapral T210, T212 (Akzo), qui sont des éthers dialkylpolyglycoliques de faible poids moléculaire avec une structure analogue à des haltères ou des épaississants associatifs de marques de fabrique déposées pluracol TH 916 et TH 922 (BASF), possédant une
20 structure analogue à une étoile, avec un noyau hydrophile et une queue hydrophobe. On utilise ces épaississants à des concentrations d'environ 0 à environ 5,0% en poids, en même temps qu'environ 0 à environ 2,0% en poids de silice finement divisée. D'autres systèmes stabilisants intéressants sont constitués par des mélanges de gel d'organoargile et d'hydroxypropylcellulose polymérique (HPC). Une organoargile convenable est le produit de marque de fabrique déposée Bentone NL 27,
30 vendu par NL Chemical. Une cellulose polymérique convenable est le produit de marque de fabrique Klucel M possédant un poids moléculaire d'environ 1 million et qui est vendu par Aqualon Company. Le gel de bentone contient 9% de poudre de bentone NL 27 (100% actif), 88%
35 de solvant TPM (éther monométhyle du tripropylène glycol)

col) et 3% de carbonate de propylène (additif polaire). Les gels épaississants à base d'argile organomodifiée sont utilisés en concentrations d'environ 0,0% en poids à environ 15% en poids, en combinaison avec du Klucel M
5 en concentrations d'environ 0 à environ 0,6% en poids, plus avantageusement d'environ 0,2% en poids à environ 0,4% en poids. Un autre agent épaississant intéressant est un alcool à longue chaîne et à poids moléculaire élevé, comme le produit de la marque de fabrique Unilin
10 425 vendu par Petrolite Corp.

La composition détergente peut aussi contenir un mélange d'une enzyme protéolytique et d'une enzyme amylolytique et, facultativement, une enzyme lipolytique qui servent à attaquer et à éliminer des résidus organiques sur des verres, des assiettes, des pots, des poêles
15 et des ustensiles de préhension d'aliments. Les enzymes protéolytiques attaquent des résidus de protéines, les enzymes lipolytiques attaquent les résidus de graisses et les enzymes amylolytiques attaquent les amidons et
20 féculés. Les enzymes protéolytiques comprennent des enzymes du type protéase que sont la subtilisine, la broméline, la papaïne, la trypsine et la pepsine. Des enzymes amylolytiques comprennent des enzymes du type amylase. Les enzymes lipolytiques comprennent les enzymes
25 du type lipase. L'enzyme du type amylase préférée est vendue sous la marque de fabrique déposée Maxamyl et dérive de Bacillus licheniformis et est vendue par la société Gist-Brocades des Pays-Bas sous la forme d'une suspension non aqueuse (18% en poids d'enzyme) possédant
30 une activité d'environ 40.000 TAU/g. L'enzyme du type protéase préférée est vendue sous la marque de fabrique déposée Maxatase et dérive d'une nouvelle souche de Bacillus désignée "PB92", une culture du bacille étant déposée auprès du Laboratory for Microbiology of the
35 Technical University of Delft, sous le numéro OR-60 et

est fournie par Gist-Brocades des Pays-Bas sous forme d'une suspension non aqueuse (22% en poids d'enzyme/activité d'environ 400.000 DU/g. Les enzymes préférées pour leurs activités par lavage sont Maxatase-100-880
5 KDU par lavage et Maxamyl-1.000-8.000 TAU par lavage.

Le rapport pondéral de la suspension de l'enzyme protéolytique à l'enzyme amylolytique dans les compositions détergentes pour lavage de la vaisselle en machine automatique, liquides, non aqueuses, est d'environ 25:1
10 à environ 1:1 et, plus avantageusement d'environ 15:1 à environ 1,5:1.

D'autres ingrédients classiques peuvent être incorporés dans ces compositions en faibles quantités, généralement inférieures à environ 3% en poids, comme des parfums, des agents hydrotropiques, tels que les benzène, toluène, xylène et cumènesulfonates de sodium, des conservateurs, des colorants, des pigments et analogues, tous bien sûr devant être stables vis-à-vis du composé de blanchiment au chlore et vis-à-vis d'une alcalinité
20 élevée. On préfère tout particulièrement pour la coloration les phtalocyanines chlorées et les polysulfures d'aluminosilicates qui confèrent, respectivement, des teintes vertes et bleues plaisantes. On peut utiliser TiO_2 pour blanchir ou neutraliser ou blanchir des écarts
25 de couleur.

On peut mettre la présente invention en oeuvre de diverses manières et on décrira un certain nombre de formes de réalisation spécifiques de l'invention afin d'illustrer cette dernière en référence aux exemples ci-
30 dessous.

Exemple I

On a préparé une solution de 0,35 g de monopersulfate de potassium, avec Oxone, ou de 3,5 g de monoperborate de sodium et de 1,0 g de détergent du type Ajax
35

dans un litre d'eau et, à la solution de l'Oxone ou du perborate et de l'Ajax, on a ajouté 0,1 g de divers composés organiques possédant un groupement carbonyle, afin de tester ces composés à titre d'activateurs d'agents de blanchiment.

5

Tableau 1

		% d'élimination <u>des souillures</u> ¹
	Composés organiques contenant un groupe-	
5	ment carbonyle testés	
	1. 8-Hydroxyquinone et Oxone	15
	2. Pyruvate de méthyle et Oxone	24
	3. 1,4-Cyclohexanedione et Oxone	24 ₊₁
	4. Nitrate de 1,1-N,N-diméthyl-4-oxo-	24 ₊₁
10	pipéridinium et Oxone	
	5. Lévilinate d'éthyle et Oxone	33
	6. Oxone (sans composé organique)	34 ₊₄
	7. Cyclohexanone (additif au bisulfite) et Oxone	34
15	8. 2-Méthylcyclohexanone et Oxone	39
	9. Acétone et Oxone	47
	10. 4-t-Butylcyclohexanone et Oxone	51
	11. Cyclohexanone et Oxone	56 ₊₄
	12. 1,4-Cyclohexanedione, monoéthylène- cétal et Oxone	55 ₊₂
20	13. 1,4-Cyclohexanedione, mono-2,2-dimé- thyltriméthylènegécétal et Oxone	64 ₊₄
	14. Nonyloxybenzènesulfonate de sodium (SNOBS) et perborate	40 à 52%
25	15. Phénylsulfonatenonyloxyglycolique et perborate	40 à 49%
	16. Benzyloxybenzènesulfonate (BOBS) et perborate	40 à 46%
	17. Tétraacétyléthylènediamine (TAED) et perborate	32 à 38%
30	18. Ajax (seul - pas de composé organi- que, pas de perborate, pas d'oxone)	15 à 20%

¹ On a testé l'élimination des souillures comme suit.

On a réalisé les essais de blanchiment dans un terg-o-tometer à six baquets (1 litre) à 80°F. On a procédé aux essais dans de l'eau de robinet et on a utilisé des perles à base d'Ajax (1 g) en combinaison avec le système de blanchiment qui sert également de témoin.

On a engendré des dioxiranes in situ par l'addition d'oxone (0,35 g) et d'une cétone (0,10 g) dans le baquet du terg-o-tometer de 1 litre, qui contenait les perles à base d'Ajax. Après 30 secondes d'agitation de la solution susmentionnée, on a ajouté les échantillons tachés à la solution de terg et on a poursuivi l'agitation pendant 15 minutes. On a ensuite rincé les taches à l'eau de robinet, on les a séchées et on a mesuré la réflectance à l'aide d'un réflectomètre pour déterminer (le pourcentage d'élimination moyenne des souillures) (%ASR).

On a évalué le blanchiment des quatre échantillons tachés suivants en vue du test :

- o Jus de raisin sur dacron (65)/coton (35)
- o Tarte aux myrtilles sur percale de coton
- o Vin rouge-114
- o Café instantané sur percale de coton

Détermination du pourcentage moyen d'élimination des souillures

On a calculé la valeur du pourcentage moyen d'élimination des souillures (%ASR) en établissant la moyenne du pourcentage d'élimination des souillures (%SR) individuel des quatre taches évaluées. Le %SR d'un échantillon taché est déterminé en manipulant ses valeurs de réflectance qui sont mesurées sur l'échantillon taché avant et après son lavage. La valeur de la réflectance est la quantité de lumière d'une surface (comme un

échantillon) réfléchi. L'exemple qui suit va illustrer ce commentaire. Les échantillons tachés de vin rouge (EMPA-114) furent blanchis dans le système à base de dioxirane (valeurs de la réflectance mesurées avec la cyclohexanone des échantillons sans tache (non souillés), avec la tache (souillés) et après lavage (lavés). Pour chaque tache, on a évalué deux échantillons afin de calculer une valeur moyenne.

10 Tableau 4

		<u>Moyenne des valeurs mesurées</u>			
<u>Tache</u>	<u>Tissu</u>	<u>Non souillé</u>	<u>Souillé</u>	<u>Lavé</u>	<u>%SR</u>
Vin rouge	coton	92,00	44,19	63,00	39,34
15 (Empa-114)	lourd				

On a calculé la valeur du %SR pour l'échantillon de vin taché de vin rouge en introduisant la moyenne des valeurs de réflectance mesurées dans l'équation présentée dans le schéma 1.

Schéma 1

$$25 \quad \%SR = \frac{(\text{lavés} - \text{souillés})}{(\text{non souillés} - \text{souillés})} = \frac{(63,00 - 44,19)}{(92,00 - 44,19)} = 39,34$$

Schéma 1 : L'équation pour calculer les valeurs du pourcentage d'élimination des souillures.

30

La valeur %SR pour l'échantillon taché de vin rouge était de 39,34. Pour obtenir la valeur %ASR, on a fait la somme des valeurs %SR individuelles des quatre échan-

tillons et on a divisé la somme par quatre (schéma 2).

	Système	Jus de rai- sin %SR	Tarte aux myrtilles %SR	Vin rouge Empa-114 %SR	Café/ thé %SR	%ASR
5						
	Cyclo/ Oxone	69,57	61,60	39,34	60,77	57,82
10						

Exemple II

On a évalué l'efficacité de blanchiment du 1,4-cyclohexanedione-monoéthylcétal "CDEK" à différentes concentrations afin de déterminer la valeur minimale pour un niveau de blanchiment acceptable. Une concentration de 50 ppm de CDEK manifesta une efficacité de blanchiment qui était équivalente aux niveaux de 100 et 150 ppm. La seule tache qui ne manifesta pas d'efficacité de blanchiment équivalente fut la tarte aux myrtilles sur percale de coton, cependant on ne constata aucune différence visuelle notable.

Pourcentage d'élimination des souillures à différentes concentrations
en CDEK à la température de 80°F

	Système	Jus de raisin (65D/35C)	Myrtilles (Per coton)	Vin rouge Empa-114 (coton lourd)	Café/thé (per coton)	Moyenne de 4 taches
5	CDEK (150ppm)	73 ± 1	74 ± 2	49 ± 1	75 ± 2	68 ± 1
10	CDEK (100ppm)	74 ± 2	74 ± 2	51 ± 2	77 ± 6	69 ± 1
	CDEK (50ppm)	<u>72 ± 1</u>	<u>71 ± 1</u>	<u>52 ± 1</u>	<u>77 ± 7</u>	<u>68 ± 2</u>
	CDEK (25ppm)	63 ± 4	60 ± 6	49 ± 3	69 ± 4	60 ± 2
15	Oxone	43 ± 1	33 ± 2	46 ± 2	38 ± 5	40 ± 1
	Ajax BB	32 ± 3	26 ± 7	27 ± 1	16 ± 8	25 ± 2

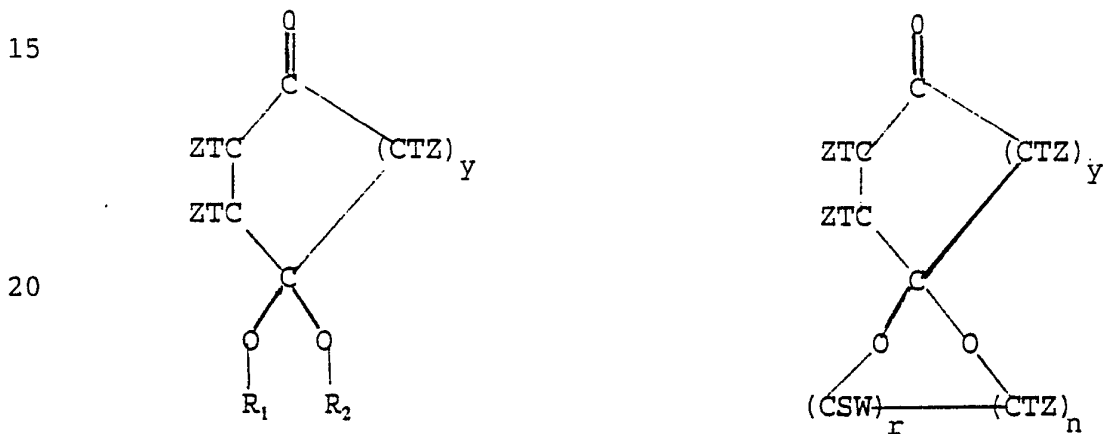
Ajax (1000 ppm ou 1 gm/l), Oxone (350 ppm ou 0,35 mg/l).

R e v e n d i c a t i o n s

1. Composition de blanchiment peroxygénée, caractérisée en ce qu'elle comprend un mélange des proportions
5 approximativement pondérales de :

(a) environ 1 à environ 75% d'un composé de blanchiment peroxygéné, inorganique et

(b) environ 1 à environ 75% d'un activateur d'agent
10 de blanchiment peroxygéné, qui se caractérise par la formule suivante :



où y est égal à 1, 2 ou 3, n a une valeur de 0 à 10, r a une valeur de 0 à 8, T , W , S et Z sont indépendamment choisis dans le groupe formé essentiellement de l'hydrogène, d'un radical alkyle comportant environ 1 à environ 8 atomes de carbone, d'un radical alkyle halogéné comportant d'environ 1 à environ 8 atomes de carbone, du fluor, du chlore, du brome, d'un radical alkylaryle comportant d'environ 7 à 12 atomes de carbone et leurs mélanges et R_1 et R_2 sont indépendamment choisis dans le groupe essentiellement constitué de radicaux alkyle comportant d'environ 1 à environ 8 atomes de carbone, de

radicaux alkyle halogénés comportant d'environ 1 à environ 8 atomes de carbone, de radicaux cycloalkyle comportant d'environ 5 à environ 8 atomes de carbone, de radicaux aryle comportant d'environ 6 à environ 12 atomes de carbone et de radicaux alkylaryle comportant d'environ 7 à environ 12 atomes de carbone.

2. Composition suivant la revendication 1, caractérisée en ce que le composé de blanchiment peroxygéné, inorganique est soluble dans l'eau et est choisi dans le groupe essentiellement constitué de monopersulfates et de monoperoxyphosphates.

3. Composition suivant la revendication 2, caractérisée en ce que T, Z, W et S sont des atomes d'hydrogène, y est égal à 2 et n est égal à 2-6.

4. Composition suivant la revendication 3, caractérisée en ce que T et Z sont des atomes d'hydrogène, y est égal à 2, n est égal à 2-6, W et S sont indépendamment choisis dans le groupe essentiellement constitué de l'hydrogène et d'un radical alkyle comportant de 1 à 3 atomes de carbone et r est égal à 0-4.

5. Composition suivant la revendication 1, caractérisée en ce que l'on dissout le mélange dans de l'eau en une concentration d'environ 0,050 à environ 10 grammes du mélange précité par litre d'eau.

6. Composition suivant la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend également au moins un véhicule liquide non aqueux, le mélange précité du composé de blanchiment peroxygéné, inorganique, susmentionné et de l'activateur de l'agent de blanchiment peroxygéné concerné étant présent en une concentration d'environ 0,05 à environ 10% en poids.

7. Composition suivant la revendication 6, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un autre ingrédient choisi dans le groupe essentiellement constitué d'un agent antimousse, d'un épaississant, d'un surfactif,

d'un agent d'assouplissement ou d'adoucissement des tissus, d'un agent antistatique, d'un stabilisant, d'un sel adjuvant inorganique, d'une enzyme et d'un silicate de métal alcalin et leurs mélanges.

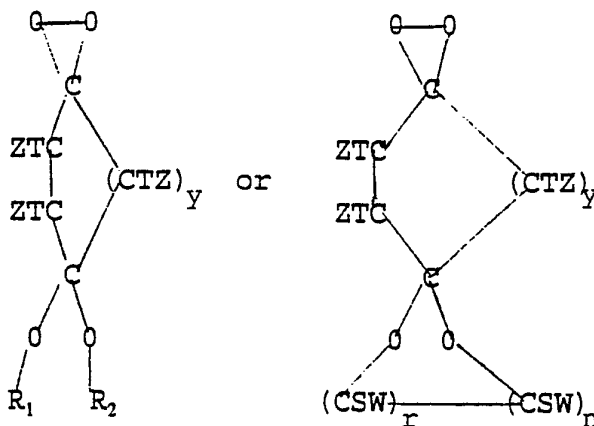
5 8. Composition suivant la revendication 6, caractérisée en ce qu'elle comprend aussi au moins un autre ingrédient choisi dans le groupe essentiellement formé d'un surfactif, d'un agent antimousse, d'un agent d'adoucissement ou d'assouplissement des tissus, d'un agent antistatique, d'un stabilisant, d'un silicate et de leurs mélanges.

9. Solution, caractérisée en ce qu'elle contient approximativement en poids :

15 (a) de l'eau et

(b) d'environ 10 à environ 1000 ppm d'un agent de blanchiment caractérisé par les formules suivantes :

20



25

30

où y est égal à 1, 2 ou 3, n a une valeur de 0 à 10, r a une valeur de 0 à 8, T, W, S et Z sont indépendamment choisis dans le groupe formé essentiellement de l'hydrogène, d'un radical alkyle comportant environ 1 à environ 8 atomes de carbone, d'un radical alkyle halogéné com-

35

portant d'environ 1 à environ 8 atomes de carbone, du fluor, du chlore, du brome, d'un radical alkylaryle comportant d'environ 7 à 12 atomes de carbone et leurs mélanges et R_1 et R_2 sont indépendamment choisis dans le
5 groupe essentiellement constitué de radicaux alkyle comportant d'environ 1 à environ 8 atomes de carbone, de radicaux alkyle halogénés comportant d'environ 1 à environ 8 atomes de carbone, de radicaux cycloalkyle comportant d'environ 5 à environ 8 atomes de carbone, de
10 radicaux aryle comportant d'environ 6 à environ 12 atomes de carbone et de radicaux alkylaryle comportant d'environ 7 à environ 12 atomes de carbone.

10. Solution suivant la revendication 9, caractérisée en ce que T, Z, W et S sont des atomes d'hydrogène, y est égal à 2 et n est égal à 2-6.
15

11. Solution suivant la revendication 9, caractérisée en ce que T et Z sont des atomes d'hydrogène, y est égal à 2, n est égal à 2-6, W et S sont indépendamment choisis dans le groupe essentiellement constitué de l'hydrogène et d'un radical alkyle comportant de 1 à 3 atomes de carbone et r est égal à 0-4.
20

12. Solution suivant la revendication 9, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un ingrédient choisi dans le groupe essentiellement formé d'un véhicule liquide non aqueux, d'un surfactif, d'un agent antimousse, d'un épaississant, d'un agent d'assouplissement ou d'adoucissement des tissus, d'un agent antistatique, d'un stabilisant, d'un sel adjuvant inorganique, d'une enzyme et d'un silicate de métal alcalin et leurs mélanges.
25

13. Solution suivant la revendication 9, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un ingrédient choisi dans le groupe constitué essentiellement d'un surfactif, d'un agent antimousse, d'un agent d'assouplissement ou d'adoucissement des tissus, d'un agent antistatique, d'un stabilisant, d'un sel adjuvant inor-
35

ganique, d'une enzyme et d'un silicate de métal alcalin et leurs mélanges.



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

Numero de la demande
nationale

BO 4382
BE 9300380

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.5)
D,A	ACCOUNTS OF CHEMICAL RESEARCH, vol.22, no.6, 1989, WASHINGTON US pages 205 - 211 W. ADAM ET AL. ---		C11D3/39 C07D321/00 C07D493/20 C07C49/517 C07C49/753
D,A	CHEMICAL REVIEWS, vol.89, no.5, 1989, EASTON US pages 1187 - 1201 R. W. MURRAY ---		
A	EP-A-0 043 173 (THE PROCTER & GAMBLE) ---		
A D	FR-A-2 148 302 (THE PROCTER & GAMBLE) & US-A-3 822 114 (...) ---		
A	US-A-4 294 761 (J. A. HYATT) ---		
A	US-A-4 587 351 (R. K. ATKINS ET AL.) ---		
A	FR-A-1 163 205 (L'AIR LIQUIDE) -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.5)
			C11D C07D C07C
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur	
3 Novembre 1994		Van Bellingen, I	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		
		& : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1503 03.82 (F04C48)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BO 4382
BE 9300380

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 contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

03-11-1994

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-0043173	06-01-82	US-A- 4283301	11-08-81
		AT-T- 8661	15-08-84
		AU-B- 550408	20-03-86
		AU-A- 7251081	07-01-82
		CA-A- 1167203	15-05-84
		JP-A- 57083600	25-05-82
		US-A- 4367156	04-01-83
FR-A-2148302	11-03-73	GB-A- 1368400	25-09-74
		US-A- 3822114	02-07-74
		AU-A- 4535772	14-02-74
		CA-A- 991364	22-06-76
		CA-A- 993754	27-07-76
		CA-A- 993755	27-07-76
		CH-A- 574497	15-04-76
		DE-A- 2238207	15-02-73
		NL-A- 7210754	07-02-73
		SE-A, B, C 385718	
		US-A- 4006092	01-02-77
BE-A- 787276	07-02-73		
US-A-3822114	02-07-74	GB-A- 1368400	25-09-74
		AU-A- 4535772	14-02-74
		CA-A- 991364	22-06-76
		CA-A- 993754	27-07-76
		CA-A- 993755	27-07-76
		CH-A- 574497	15-04-76
		DE-A- 2238207	15-02-73
		FR-A, B 2148302	11-03-73
		NL-A- 7210754	07-02-73
		SE-A, B, C 385718	
		US-A- 4006092	01-02-77
BE-A- 787276	07-02-73		
US-A-4294761	13-10-81	AUCUN	
US-A-4587351	06-05-86	US-A- 4689415	25-08-87
FR-A-1163205		AUCUN	