

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 585 362

②1 N° d'enregistrement national :

86 10627

⑤1 Int Cl⁴ : C 11 D 3/26, 3/60 // C 09 K 3/16; (C 11 D 3/60,
3:12, 3:26).

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

② Date de dépôt : 22 juillet 1986.

③0 Priorité : US, 25 juillet 1985, n° 758.821; 27 juin 1986,
n° 876.999.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 5 du 30 janvier 1987.

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

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

⑦2 Inventeur(s) : Eduardo Puentes-Bravo, Marcel Gillis et
Andréas Jan Somers.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Lavoix.

⑤4 Composition détergente antistatique de blanchissage et compositions assouplissantes la contenant.

⑤7 L'invention concerne une composition détergente antista-
tique de blanchissage qui est compatible avec une argile
d'assouplissement des tissus.

La composition consiste en perles séchées par atomisation
constituées d'un mélange homogène d'au moins un détergent
organique synthétique et au moins un sel adjuvant détergence,
insensibles à la chaleur et au pH, et un agent antistatique du
type composé diammonique hydrosoluble tel que le méthylsul-
fate de N-méthyl-N-(2-hydroxyéthyl)-N-(alkyl de suif)-N'-méthyl-
N'-bis (2-hydroxyéthyl)-propylène-diammonium.

Domaine d'application : détergents.

FR 2 585 362 - A1

La présente invention concerne une composition détergente de blanchissage à base d'assouplissant de type argile et d'un agent antistatique cationique. Plus particulièrement, l'invention concerne une composition détergente de blanchissage en poudre contenant un surfactif détergent, une argile assouplissante, et un agent antistatique du type sel diammonique hydrosoluble, le procédé de préparation de ladite composition et son utilisation dans le blanchissage des matières textiles.

Des compositions détergentes en poudre contenant un surfactif détergent (anionique, non ionique, etc.), avec une argile comme assouplissant et un agent antistatique cationique, tel qu'un composé d'ammonium quaternaire, un composé de diammonium quaternaire, etc., sont connues dans la technique. Des exemples représentatifs de la littérature des brevets traitant de ce sujet sont les brevets des E. U. A. N° 3 862 058, N° 3 886 075, N° 3 915 882, N° 3 948 790, N° 4 203 851 ; la demande de brevet du Royaume-Uni GB N° 2 141 152A. D'autres brevets concernant des compositions de traitement des tissus à base d'argile comprennent les brevets des E. U. A. N° 3 594 212 et N° 4 062 647. L'utilisation de bentonites pour assouplir les matières textiles est connue d'après les brevets britanniques N° 401 413 et N° 461 221.

Bien qu'on soit parvenu à des résultats satisfaisants de nettoyage et d'assouplissement avec les compositions connues à base d'argile assouplissante et de détergent, il est généralement difficile de réduire la charge statique des tissus lavés dans une mesure suffisamment grande pour être perçue par le consommateur moyen.

En général, les tentatives consistant à incorporer certaines quantités d'agent antistatique aptes à fournir des degrés acceptables d'effet antistatique ont entraîné une diminution globale de l'action de net-

toyage, de blanchiment et d'assouplissement. Cette diminution des paramètres d'efficacité globale a été observée indépendamment du fait que l'agent antistatique cationique est ajouté à la formulation dans des conditions entraînant une modification de surface de l'argile assouplissante ou dans des conditions qui donneraient simplement des mélanges physiques de l'argile, de l'agent antistatique cationique, du détergent et des autres composants de la formulation.

Par conséquent, un but de la présente invention est de fournir une composition de détergent et d'argile assouplissante contenant un composé réduisant les charges statiques.

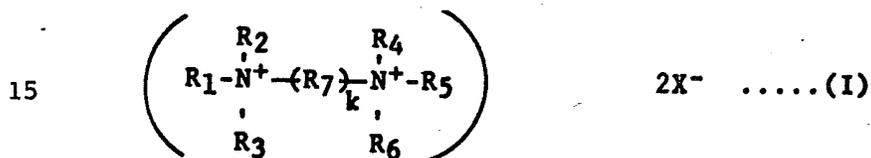
Un autre but de l'invention est de fournir une composition détergente antistatique de blanchissage sous la forme de perles séchées par atomisation contenant un composé diammonique hydrosoluble comme agent antistatique, les perles séchées par atomisation étant compatibles avec un assouplissant minéral des tissus du type argile, et un procédé de préparation des perles séchées par atomisation.

Un autre but de la présente invention est de fournir une composition renforcée en poudre à base de détergent et d'argile assouplissante présentant des propriétés antistatiques aptes à être perçues par le consommateur, sans que l'effet de nettoyage, de blanchiment ou d'assouplissement de la composition soit affecté nuisiblement.

Un autre but encore de la présente invention est de fournir une composition pulvérulente de détergent et d'argile assouplissante dans laquelle un agent antistatique cationique du type sel de diammonium hydrosoluble peut être ajouté à la composition comme composant du mélange de malaxeur devant être séché par atomisation, de sorte que l'agent antistatique peut être incorporé de façon uniforme et homogène dans la composition, et l'argile assouplissante peut

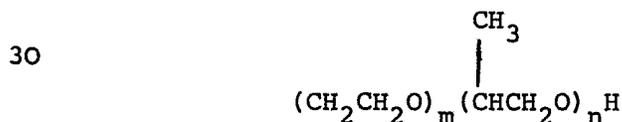
être ajoutée après-coup aux perles ou granules séchés par atomisation.

Ces buts, ainsi que d'autres selon l'invention, qui ressortiront plus clairement de la description détaillée et de formes préférées de réalisation qui vont suivre, sont atteints en utilisant comme composé cationique antistatique dans une composition de blanchissage à base de détergent et d'argile assouplissante, et en particulier comme composant de perles ou de granules séchés par atomisation à mélanger avec l'argile assouplissante, un sel de diammonium hydrosoluble de formule (I) :



dans laquelle R_1 est un hydrocarbure aliphatique d'environ 12 à environ 30 atomes de carbone ;

chacun de R_2 , R_3 , R_4 , R_5 et R_6 est choisi indépendamment parmi les groupes hydrocarbonés aliphatiques de 1 à 22 atomes de carbone, à condition que le nombre total d'atomes de carbone de tous les groupes hydrocarbonés aliphatiques, y compris R_1 , ne soit pas supérieur à environ 75 et à condition en outre que trois au maximum des groupes comptent plus de 12 atomes de carbone ; et les groupes hydroxylés de formule :



dans laquelle m et n sont indépendamment 0 ou des nombres positifs tels que la somme de m et n de tous les groupes R_2-R_6 soit d'au moins 2 mais non supérieure à 30 ; et à condition encore qu'au moins l'un de R_2-R_6 soit ledit groupe alcanol ;

R_7 est un radical de liaison divalent, tel qu'un groupe alkylène inférieur en C_2 à C_5 ou un groupe alkylène inférieur en C_2 - C_5 substitué,

k est un nombre de 1 à 20, et

05 X est un anion formateur de sel hydrosoluble.

Du fait que les composés de diammonium utiles de formule (I) sont hydrosolubles et sont également stables dans un large intervalle de valeurs de pH et à des températures élevées, ils peuvent être
10 ajoutés directement dans le mélange de malaxeur sous forme d'une solution aqueuse avec les autres ingrédients de la formulation assouplissant-détergent devant être séchée par atomisation, ce qui permet d'incorporer de façon uniforme et homogène le sel de diammonium antistatique dans les granules ou perles séchés
15 par atomisation. Par suite de cette répartition homogène, on peut obtenir le degré désiré d'action antistatique en utilisant des taux inférieurs du composé antistatique et sans affecter défavorablement les autres propriétés du détergent, comprenant l'action de
20 nettoyage, l'action de blanchiment et l'action d'assouplissement.

Telle qu'on l'utilise ici, le terme "hydrosoluble" signifie que les composés antistatiques diammoniques sont solubles ou au moins forment des dispersions stables dans l'eau à au moins 5 % en poids à
25 20°C. Les composés préférés de formule (I) sont solubles dans l'eau à la température ambiante dans une proportion d'au moins 10 % en poids. Etant donné que
30 les agents antistatiques de type sel diammonique de formule (I) sont disponibles ou peuvent être préparés sous forme de solutions ou dispersions aqueuses exemptes de solvant organique, ils peuvent être manipulés facilement et en toute sécurité dans des installations
35 de traitement de poudres et ils peuvent être facilement malaxés et séchés par atomisation en tant que composants de compositions détergentes renforcées,

granulaires ou pulvérulentes, pour gros travaux de blanchissage.

Un exemple représentatif de formulation renforcée pour gros travaux contenant les perles séchées par atomisation qui contiennent l'agent anti-statique hydrosoluble de formule (I) peut comprendre les ingrédients suivants :

Ingrédients	Quantité (% en poids)	
	Composition Total	Perles séchées par atomisation
(Composé tensio-actif détergent	: 1-95	: 10-60
(Adjuvants de détergence organiques	:	:
(et minéraux	: 2-80	: 5-90
(Argile assouplissante	: 1-50	: 0
(Agent antistatique de formule (I)	: 0,2-5	: 0,4-15
(Charges	: 0-25	: 0-10
(Agent de blanchiment et additifs	:	:
(de l'agent de blanchiment	: 0-25	: 0-5
(Agents d'avivage optique, pigments;	: 0-10	: 0-8
(colorants, agents antimousse ;	:	:
(supprimeurs de mousse, etc.	: 0-10	: 0-8
(Enzymes	: 0-5	: 0
(Agents d'ajustement du pH,	:	:
(tampons, etc.	: 0-10	: 0-8
(Agents d'ajustement du pH, tam-	:	:
(pons, etc., agent anti-redéposi-	:	:
(tion, parfum, etc.	: 0-5	: 0-3
(Eau	:	le reste

Dans un procédé préféré de préparation de la composition de détergent et d'assouplissant, granulaire ou en poudre, renforcée, pour gros travaux, l'agent antistatique de formule (I) et les autres ingrédients stables à la chaleur et insensibles au pH sont

mélangés dans un malaxeur et séchés par atomisation pour former des perles séchées par atomisation et ces perles sont mélangées uniformément ou revêtues par pulvérisation avec les ingrédients de la formulation qui sont sensibles au pH et/ou sensibles à la chaleur ou qui peuvent autrement réagir avec l'agent antistatique cationique, le surfactif anionique ou autre composant des perles ou granules séchés par atomisation. Comme exemples de ingrédients ajoutés après-coup devant être mélangés avec les perles séchées par atomisation, on peut citer par exemple l'agent de blanchiment, une argile assouplissante, des enzymes, un parfum, un surfactif non ionique, etc. Les techniques d'élaboration des formulations sont bien connues en pratique et le spécialiste est à même de déterminer facilement les conditions opératoires optimales.

Composés Détergents Organiques Synthétiques

Les compositions détergentes de blanchissage peuvent contenir un ou plusieurs agents tensio-actifs choisis parmi les détergents anioniques, non ioniques, ampholytiques et zwitterioniques. Les détergents organiques synthétiques utilisés dans la mise en pratique de l'invention peuvent être n'importe lesquels d'une grande diversité de tels composés qui sont bien connus et sont décrits en détail dans "Surface Active Agents and Detergents", Vol. II, par Schwartz, Perry et Berch, publié en 1958 par Interscience Publishers. La quantité totale du ou des composés détergents tensio-actifs peut être aussi élevée que 95 % en poids de la composition détergente totale bien que des quantités encore préférées se situent dans l'intervalle d'environ 1 à 70 % en poids, en particulier de 5 à 50 % en poids, et mieux encore d'environ 5 à 30 % en poids de la composition détergente totale.

Les compositions détergentes de la présente invention utilisent de préférence un ou plusieurs composés détergents anioniques comme surfactifs prin-

05 cipaux. Le détergent anionique peut être complété si on le désire par un autre type de surfactif, de préférence un détergent non ionique, en particulier lorsqu'il est utilisé en association avec un sel adjuvant de détergence.

Surfactifs Anioniques

10 Parmi les agents tensio-actifs anioniques utiles dans la présente invention, on peut citer les composés tensio-actifs qui contiennent un groupe organique hydrophobe contenant environ 8 à 26 atomes de carbone, et de préférence environ 10 à 18 atomes de carbone dans leur structure moléculaire et au moins un groupe de solubilisation dans l'eau, choisi parmi les groupes sulfonate, sulfate, carboxylate, phospho-
15 nate et phosphate, de manière à former un détergent hydrosoluble.

Des exemples de détergents anioniques appropriés comprennent les savons, tels que les sels hydrosolubles (par exemple les sels de sodium, de potassium, d'ammonium et d'alcanol-ammonium) d'acides gras supérieurs ou les sels résiniques contenant environ 8 à 20 atomes de carbone et de préférence 10 à 18 atomes de carbone. Des acides gras appropriés peuvent être obtenus à partir d'huiles et cires d'origine animale ou végétale, par exemple le suif, la graisse, 25 l'huile de coprah et leurs mélanges. Sont particulièrement utiles les sels de sodium et de potassium des mélanges d'acides gras dérivés d'huile de coprah et de suif, par exemple le savon sodique de coprah et le
30 savon potassique de suif.

La classe anionique de détergents comprend également les détergents sulfatés et sulfonés hydrosolubles contenant un radical aliphatique, de préférence un radical alkyle, contenant environ 8 à 26, et de préférence environ 12 à 22 atomes de carbone. (Le terme 35 "alkyle" englobe la portion alkyle des radicaux acyle supérieur). Des exemples de détergents anioniques sul-

fonés sont les (alkyl supérieur)sulfonates aromatiques monocycliques tels que les (alkyl supérieur)benzène-sulfonates contenant environ 10 à 16 atomes de carbone dans le groupe alkyle supérieur en chaîne droite ou
05 ramifiée, comme par exemple les sels de sodium, de potassium et d'ammonium d'(alkyl supérieur)benzène-sulfonates, (alkyl supérieur)toluène-sulfonates et (alkyl supérieur)phénol-sulfonates.

D'autres détergents anioniques appropriés
10 sont les oléfine-sulfonates comprenant les alcène-sulfonates à longue chaîne, les hydroxycane-sulfonates à longue chaîne ou des mélanges d'alcène-sulfonates et d'hydroxycane-sulfonates. Les oléfine-sulfonates détergents peuvent être préparés d'une manière classique par la réaction d'anhydride sulfurique (SO₃)
15 avec des oléfines à longue chaîne contenant environ 8 à 25, de préférence environ 12 à 21, atomes de carbone, de telles oléfines ayant la formule RCH=CHR¹ où R représente un groupe alkyle supérieur d'environ
20 6 à 23 atomes de carbone et R¹ représente un groupe alkyle comportant environ 1 à 17 atomes de carbone, ou l'hydrogène pour former un mélange de sultones et d'acides alcène-sulfoniques qui est ensuite traité pour transformer les sultones en sulfonates. D'autres
25 exemples de sulfates ou sulfonates détergents sont les paraffine-sulfonates contenant environ 10 à 20 atomes de carbone, et de préférence environ 15 à 20 atomes de carbone. Les paraffine-sulfonates primaires sont fabriqués en faisant réagir des alpha-oléfines à
30 longue chaîne et des bisulfites. Des paraffine-sulfonates dont le groupe sulfonate est réparti le long de la chaîne paraffinique sont décrits dans les brevets des E. U. A. N° 2 503 280 ; N° 2 507 088 ; N° 3 260 741 ; N° 3 372 188 et dans le brevet allemand N° 735 096.

35 D'autres détergents anioniques appropriés sont les alcools gras supérieurs éthoxylés sulfatés de formule $RO(C_2H_4O)_mSO_3M$, où R représente un groupe

alkyle gras de 10 à 18 atomes de carbone, m est un nombre de 2 à 6 (de préférence d'environ 1/5 à 1/2 fois le nombre d'atomes de carbone contenu dans le groupe R) et M est un cation de solubilisation formateur de sel, tel qu'un métal alcalin, l'ammonium, un groupe alkyl-amino inférieur ou alcanolamino inférieur, ou un (alkyl supérieur)benzène-sulfonate dans lequel le groupe alkyle supérieur compte de 10 à 15 atomes de carbone. La proportion d'oxyde d'éthylène dans le sulfate d'alcanol supérieur polyéthoxylé est de préférence de 2 à 5 moles de groupes oxyde d'éthylène par mole de détergent anionique, trois moles étant la quantité préférée, en particulier lorsque l'alcanol supérieur compte de 11 à 15 atomes de carbone. Afin de maintenir le rapport hydrophile/lipophile souhaité, lorsque la teneur en atomes de carbone de la chaîne alkylique se trouve dans la partie inférieure de la plage de 10 à 18 atomes de carbone, la teneur en oxyde d'éthylène du détergent peut être réduite à environ deux moles par mole, tandis que lorsque l'alcanol supérieur compte de 16 à 18 atomes de carbone, dans la partie supérieure de la plage, le nombre de groupes oxyde d'éthylène peut être augmenté à 4 ou 5 et, dans certains cas, il peut être aussi élevé que 8 ou 9. De même, le cation formateur de sel peut être modifié pour obtenir la meilleure solubilité. Il peut s'agir de tout métal ou radical de solubilisation approprié, mais il s'agit le plus souvent d'un métal alcalin, par exemple le sodium, ou d'ammonium. Si l'on utilise des groupes alkylamine ou alcanolamine inférieurs, les groupes alkyle et les alcanols contiennent généralement de 1 à 4 atomes de carbone et les amines et les alcanolamines peuvent être mono-, di- et trisubstituées, comme dans la monoéthanolamine, la diisopropanolamine et la triméthylamine. Un sulfate d'alcool polyéthoxylé détergent préféré est disponible auprès de Shell Chemical Company et est commercialisé sous le nom Neodol (mar-

que déposée) 25-3S.

Les composés détergents anioniques hydrosolubles que l'on préfère avant tout sont les sels d'ammonium et d'ammonium substitué (par exemple mono-, di- et triéthanolamine), de métaux alcalins (par exemple sodium et potassium) et de métaux alcalino-terreux (par exemple calcium et magnésium) des (alkyl supérieur)-benzène-sulfonates, oléfine-sulfonates et (alkyl supérieur)-sulfates. Parmi les composés anioniques énumérés ci-dessus, ceux que l'on préfère sont les (alkyl linéaire)benzène-sulfonates de sodium (ALBS), et en particulier ceux dans lesquels le groupe alkyle est un radical alkyle à chaîne droite de 12 ou 13 atomes de carbone.

Le surfactif anionique constitue généralement le principal composant détergent et il peut représenter environ 30 à 100 % de la totalité des ingrédients tensio-actifs. De préférence, le surfactif anionique représente au moins 50 %, de préférence au moins 60 %, et mieux encore au moins 70 %, et jusqu'à environ 99 %, de préférence jusqu'à environ 90 %, et mieux encore jusqu'à environ 80 % de la totalité des ingrédients détergents surfactifs.

Le composé anionique surfactif est généralement et de préférence inclus comme composant des perles séchées par atomisation contenant un agent antistatique et il est ajouté au mélange de malaxage sous forme d'une solution ou dispersion aqueuse, et de préférence sous forme d'une suspension aqueuse fortement concentrée.

Surfactifs Non Ioniques

La classe d'ingrédients détergents surfactifs que l'on préfère ensuite au mieux est représentée par les composés détergents organiques synthétiques non ioniques.

Les détergents organiques synthétiques non ioniques sont caractérisés par la présence d'un groupe

organique hydrophobe et d'un groupe organique hydrophile et sont généralement produits par la condensation d'un composé organique aliphatique ou alkyl-aromatique hydrophobe avec l'oxyde d'éthylène (de nature hydrophile). Pratiquement tous les composés hydrophobes comportant un groupe carboxy, hydroxy, amido ou amino avec un hydrogène libre fixé à l'azote peuvent être condensés avec l'oxyde d'éthylène ou avec son produit de polyhydratation, le polyéthylène-glycol, pour former un détergent non ionique. La longueur de la chaîne hydrophile ou polyoxyéthylénique peut facilement être réglée pour parvenir au rapport souhaité entre les groupes hydrophobes et hydrophiles.

Le détergent non ionique utilisé est de préférence un alcanol supérieur alcoxylé par un groupe poly(alcoxy inférieur) dans lequel l'alcanol compte de 8 à 22 atomes de carbone, de préférence de 10 à 18 atomes de carbone, et dans lequel le nombre de moles d'oxyde d'alkylène inférieur (2 ou 3 atomes de carbone) est de 3 à 20. Parmi ces matières, on préfère utiliser celles dans lesquelles l'alcanol supérieur est un alcool gras supérieur de 11 à 15 atomes de carbone et qui contiennent de 5 à 13 groupes alcoxy inférieur par mole. De préférence, le groupe alcoxy inférieur est le groupe éthoxy, mais dans certains cas, il peut être avantageusement mélangé avec le groupe propoxy qui, lorsqu'il est présent, est généralement un constituant mineur (moins de 50 %). Des exemples de tels composés sont ceux dans lesquels l'alcanol compte de 12 à 15 atomes de carbone et qui contiennent environ 7 groupes oxyde d'éthylène par mole, par exemple Neodol (marque déposée) 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 une moyenne d'environ 12 à 15 atomes de carbone avec environ 7 moles d'oxyde d'éthylène, et le second étant un mélange cor-

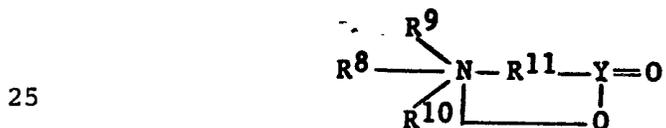
respondant dans lequel la teneur en atomes de carbone de l'alcool gras supérieur est de 12 à 13 et le nombre de groupes oxyde d'éthylène par mole est d'environ 6,5. Les alcools supérieurs sont des alcanols primaires. D'autres exemples de tels détergents comprennent Tergitol (marque déposée) 15-2-7 et Tergitol 15-S-9, qui sont tous deux des éthoxylates d'alcools secondaires linéaires fabriqués par Union Carbide Corporation. Le premier est un produit d'éthoxylation mixte d'un alcool 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.

Des surfactifs non ioniques hautement préférés utiles dans les compositions de l'invention sont les détergents non ioniques de poids moléculaire supérieur, tels que Neodol 45-11, qui sont des produits de condensation similaires d'oxyde d'éthylène sur des alcools gras supérieurs, l'alcool gras supérieur comptant 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.

Le surfactif non ionique peut être présent en proportions atteignant environ 70 % en poids, de préférence environ 50 %, mieux encore environ 40 %, et en particulier environ 15 % de la totalité des ingrédients détergents tensio-actifs de la composition détergente. En général, le surfactif non ionique, lorsqu'il est utilisé, est présent en proportion d'au moins 1 %, de préférence d'au moins 10 %, mieux encore d'au moins 30 % des poids combinés de tous les ingrédients détergents tensio-actifs. En terme de la composition totale assouplissant-détergent, le surfactif non ionique est présent en proportion d'environ 0,1 à 20 %, de préférence de 0,3 à 15 %, et mieux encore de 0,6 à 10 % en poids.

Etant donné que les surfactifs non ioniques ne sont souvent que difficilement solubles dans l'eau ou forment des solutions visqueuses ou des gels lorsqu'ils sont ajoutés à l'eau, ils sont généralement disponibles sous forme de solutions dans des solvants organiques, par exemple dans l'éthanol ou l'isopropanol, seuls ou avec de l'eau. Par conséquent, lorsque le surfactif non ionique est obtenu sous forme de sa solution dans un solvant organique, il n'est pas incorporé dans le mélange de malaxage utilisé pour former les granules ou perles séchés par atomisation, mais il est au contraire ajouté après-coup aux perles séchées par atomisation déjà formées. En outre, même lorsque le surfactif non ionique est utilisé sous sa forme liquide pure (la plupart des surfactifs non ioniques étant liquides à la température ambiante) ou sous forme d'une solution aqueuse, il est encore préférable de l'ajouter après coup aux perles séchées par atomisation.

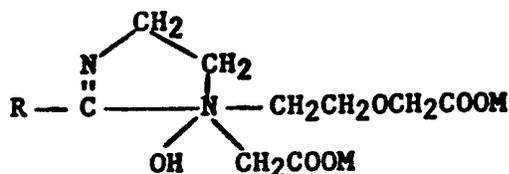
Des détergents zwitterioniques tels que les bêtaïnes et les sulfobêtaïnes représentées par la formule suivante sont également utiles :



dans laquelle R⁸ représente un groupe alkyle contenant environ 8 à 18 atomes de carbone, R⁹ et R¹⁰ représentent chacun indépendamment un groupe alkyle ou hydroxyalkyle contenant environ 1 à 4 atomes de carbone, R¹¹ représente un groupe alkylène ou hydroxyalkylène contenant 1 à 4 atomes de carbone, et Y représente un atome de carbone ou un groupe S:O. Le groupe alkyle peut contenir une ou plusieurs liaisons intermédiaires telles que des liaisons amido, éther ou polyéther ou des substituants non fonctionnels tels qu'un groupe hydroxyle ou un halogène qui n'affectent pas sensible-

ment le caractère hydrophobe du groupe. Lorsque Y représente un atome de carbone, le détergent est appelé une bêtaïne et lorsque Y représente un groupe S:O, le détergent est appelé une sulfobêtaïne ou une sultaïne.

05 Des détergents ampholytiques conviennent également dans l'invention. Les détergents ampholytiques sont bien connus dans la technique et de nombreux détergents utilisables de cette classe sont décrits par Schwartz, Perry et Berch dans "Surface Active
10 Agents and Detergents" mentionné ci-dessus. Des exemples de détergents amphotères appropriés comprennent : les bêta-iminodipropionates d'alkyle, $RN(C_2H_4COOM)_2$; les bêta-aminopropionates d'alkyle, $RN(H)C_2H_4COOM$; et les dérivés d'imidazole à longue chaîne de formule
15 générale :



20

25 dans chacune des formules ci-dessus, R représentant un groupe acyclique hydrophobe contenant environ 8 à 18 atomes de carbone et M étant un cation destiné à neutraliser la charge de l'anion. Des détergents amphotères utilisables particuliers comprennent le sel disodique de l'acide undécylcycloimidinium-éthoxy-éthionique-acide 2-éthionique, la dodécyl-bêta-alanine, et le sel interne de l'acide 2-triméthylamino-laurique.
30

Les quantités du détergent organique synthétique zwitterionique et du détergent organique synthétique ampholytique lorsqu'ils sont présents dans les compositions de l'invention ne sont pas particulièrement déterminantes et peuvent être choisies selon les résultats recherchés. En général, on peut utiliser l'une ou l'autre ou ces deux classes d'ingré-
35

dients détergents pour remplacer en totalité ou en partie le surfactif détergent organique anionique et/ ou le surfactif détergent organique non ionique dans les plages décrites ci-dessus.

05 En ce qui concerne les composés surfactifs anioniques et non ioniques, le fabricant sera facilement à même de déterminer s'il doit incorporer le surfactif ampholytique ou zwitterionique comme composant du mélange de malaxeur utilisé pour former les perles
10 ou granules séchés par atomisation ou bien ajouter après-coup ces composés aux perles séchées par atomisation pour former la composition détergente renforcée finale pour gros travaux de blanchissage. En bref, lorsqu'ils sont disponibles sous forme de solutions
15 aqueuses, ils sont de préférence ajoutés au mélange de malaxage et lorsqu'ils sont disponibles dans des solvants organiques, ils sont ajoutés après-coup aux perles séchées par atomisation.

Argiles assouplissantes

20 L'argile assouplissante peut être choisie parmi toutes argiles assouplissantes connues en pratique pour conférer de la souplesse aux tissus lavés avec elle. Les argiles préférées sont des argiles du type smectite.

25 Les argiles du type smectite utiles dans la présente invention sont des argiles à trois couches caractérisées par la faculté de la structure feuilletée à augmenter de plusieurs fois son volume par gonflement ou dilatation en présence d'eau pour former
30 une substance gélatineuse thixotrope. Il existe deux classes distinctes d'argiles de type smectite : dans la première classe, de l'oxyde d'aluminium est présent dans le réseau cristallin de silicate ; dans la seconde classe, de l'oxyde de magnésium est présent
35 dans le réseau cristallin de silicate. La substitution d'atomes par le fer, le magnésium, le sodium, le potassium, le calcium, etc., peut avoir lieu dans le réseau

crystallin des argiles de type smectite. Il est habituel de faire la distinction entre les argiles sur la base de leur cation prédominant. Par exemple, une argile sodique est une argile dans laquelle le cation
05 est de façon prédominante le sodium.

Les argiles de type smectite utilisées dans les compositions dont il est question ici sont toutes disponibles dans le commerce. Ces argiles comprennent, par exemple, la montmorillonite, la volkonskoïte, la nontronite, l'hectorite, la saponite, la
10 sauconite et la vermiculite. Ces argiles sont disponibles sous diverses marques commerciales, par exemple Thixogel N° 1 (également "Thixo-Jel") et Gelwhite GB de Georgia Kaolin Co., Elizabeth, New Jersey ; Volclay
15 BC et Volclay N° 325 de American Colloid Co., Skokie, Illinois. On doit mentionner que ces matières de type smectite obtenues sous les noms commerciaux ci-dessus peuvent comprendre des mélanges des diverses entités minérales distinctes. Ces mélanges de matières minérales
20 de type smectite conviennent pour être utilisées ici.

Dans les compositions de la présente invention, les argiles assouplissantes que l'on préfère particulièrement sont les silicates d'aluminium dans lesquels le sodium est le cation prédominant, par exemple
25 les argiles du type bentonite. Parmi les argiles du type bentonite, celles provenant du Wyoming (généralement désignées par bentonite de l'Ouest des Etats-Unis d'Amérique ou du Wyoming) sont particulièrement préférées.
30

Les bentonites gonflantes préférées sont vendues sous la marque commerciale Mineral Colloid, sous forme de bentonites industrielles, par Benton Clay Company, une filiale de Georgia Kaolin Co. Ces
35 matières qui sont les mêmes que celles antérieurement vendues sous la marque commerciale THIXO-JEL qui sont des bentonites sélectivement exploitées et enrichies,

et celles qui sont considérées comme étant les plus utiles sont disponibles en tant que Mineral Colloid N° 101, etc., correspondant à THIXO-JEL N° 1, 2, 3 et 4. Ces matières ont des pH (concentration de 6 % dans l'eau) de 8 à 9,4, des teneurs maximales en humidité libre d'environ 8 % et des densités d'environ 2,6, et, pour la qualité pulvérisée, environ 85 % au moins (et de préférence 100 %) traversent un tamis à mailles de 0,074 mm. Mieux encore, la bentonite est une bentonite dans laquelle essentiellement la totalité des particules (c'est-à-dire au moins 90 % d'entre elles, de préférence plus de 95 %) traversent un tamis à mailles de 0,044 mm, et mieux encore dans laquelle la totalité des particules traversent un tel tamis. Le pouvoir gonflant des bentonites dans l'eau est généralement de 3 à 15 ml/gramme, et leur viscosité, à une concentration de 6% dans l'eau, est généralement d'environ 8 à 30 mPa.s.

Au lieu d'utiliser les bentonites THIXO-JEL ou Mineral Colloid, on peut utiliser des produits tels que ceux vendus par American Colloid Company, Industrial Division, sous la désignation General Purpose Bentonite Powder, 325 mesh, dont un minimum de 95 % a une dimension inférieure à 0,044 mm de diamètre (dimension particulaire à l'état humide) et dont un minimum de 96 % a un diamètre inférieur à 0,074 mm (dimension particulaire à sec). Un tel silicate d'aluminium hydraté est constitué principalement de montmorillonite (90 % au minimum), avec de plus petites proportions de feldspath, de biotite et de sélénite. Une analyse typique, sur base "anhydre", est : 63,05 % de silice, 21,5 % d'alumine, 3,3 % d'ion ferrique (sous forme de Fe_2O_3), 0,4 % d'ion ferreux (sous forme de FeO), 2,7 % de magnésium (sous forme de MgO), 2,6 % de sodium et de potassium (sous forme de Na_2O), 0,7 % de calcium (sous forme de CaO), 5,6 % d'eau de cristallisation (sous forme de H_2O) et 0,7 % d'oligo-élé-

ments.

Bien que l'on préfère les bentonites de l'Ouest des Etats-Unis d'Amérique, il est également possible d'utiliser d'autres bentonites, telles que
05 celles qui peuvent être fabriquées en traitant des bentonites d'Italie ou bentonites similaires contenant des proportions relativement faibles de métaux monovalents échangeables (sodium et potassium) avec des matières alcalines, telles que le carbonate de
10 sodium, pour augmenter le pouvoir d'échange de cations de tels produits. On considère que la teneur en Na_2O de la bentonite doit être d'au moins environ 0,5 %, de préférence d'au moins 1 %, et mieux encore d'au moins 2 %, de manière que l'argile soit suffisam-
15 ment gonflante et qu'elle présente de bonnes propriétés d'assouplissement et de dispersion en suspension aqueuse. Des bentonites gonflantes préférées des types décrits ci-dessus sont vendues sous les marques commerciales Laviosa et Winkelmann, par exemple Laviosa
20 sa AGB et Winkelmann G-13.

Naturellement, d'autres argiles qui sont substantives envers les matières textiles et son capables de leur conférer de la "souplesse" peuvent être
utilisées dans la présente invention.

25 Les argiles préférées utilisées ici sont "impalpables", c'est-à-dire qu'elles ont une dimension particulière qui ne peut être perçue au toucher. Les argiles impalpables ont des dimensions particulières inférieures à environ 50 micromètres ; les argiles
30 utilisées ici ont des dimensions particulières allant d'environ 5 micromètres à environ 50 micromètres.

Les argiles assouplissantes sont présentes dans les compositions détergentes à raison d'environ 1 à environ 50 pour cent, de préférence environ 2 à
35 30 %, et mieux encore environ 4 à 20 % en poids, sur la base de la composition totale.

Dans la présente invention, il est haute-

ment préféré que l'argile assouplissante soit ajoutée après-coup aux perles ou granules séchés par atomisation contenant l'agent antistatique, de manière à éviter une interaction, par exemple un échange d'ions, 05 entre les particules de l'argile et l'agent antistatique constitué par le composé diammonique cationique. Ainsi, étant donné que le composé diammonique est réparti de façon homogène et très finement dans l'ensemble des perles séchées par atomisation par suite 10 des opérations de malaxage et de séchage par atomisation et étant donné que les ingrédients ajoutés après-coup viennent au contact des perles séchées par atomisation dans des conditions pratiquement anhydres, il n'y a pratiquement pas d'échange d'ions entre l'argile 15 assouplissante et le sel diammonique cationique antistatique.

L'argile assouplissante est présente dans les compositions détergentes de l'invention en une quantité suffisante pour fournir l'effet d'assouplissement souhaité lorsque la composition est utilisée 20 en des quantités normales pour des compositions détergentes de blanchissage, par exemple environ 1/8 à 1,5 gobelets de détergent par charge de lavage.

Adjuvants de Détergence

25 Les compositions détergentes de l'invention contiennent facultativement, mais de préférence, au moins un adjuvant de détergence du type couramment utilisé dans les formulations détergentes. Des adjuvants de détergence utiles comprennent n'importe quels sels 30 adjuvants de détergence hydrosolubles minéraux classiques tels que, par exemple, les sels hydrosolubles de type phosphate, pyrophosphate, orthophosphate, polyphosphate, tripolyphosphate, silicate, carbonate, bicarbonate, borate, sulfate, etc. Des adjuvants de détergence organiques comprennent les phosphonates, polyphos- 35 phonates, polyhydroxysulfonates, polyacétates, aminopolyacétates, carboxylates, polycarboxylates, suc-

cinates, phytates, etc., hydrosolubles.

Des exemples particuliers de phosphates minéraux adjuvants de détergence comprennent les tri-
polyphosphates, pyrophosphates et hexamétaphosphates
05 de sodium et de potassium. Les polyphosphonates orga-
niques comprennent en particulier, par exemple, les
sels de sodium et de potassium d'acide éthane-1-hy-
droxy-1,1-diphosphonique et les sels de sodium et de
potassium de l'acide éthane-1,1,2-triphosphonique.
10 Des exemples de ceux-ci et d'autres adjuvants de dé-
tergence phosphorés sont décrits dans les brevets
des E. U. A. N° 3 213 030 ; N° 2 422 021 ; N° 3 422 137
et N° 3 400 176. Le tripolyphosphate pentasodique et
le pyrophosphate tétrasodique sont des adjuvants de
15 détergence minéraux hydrosolubles particulièrement
préférés.

Des exemples particuliers d'adjuvants de détergence minéraux non phosphorés comprennent les
carbonates, bicarbonates et silicates minéraux hydro-
20 solubles. Les carbonates, bicarbonates et silicates
de métaux alcalins, par exemple de sodium et de po-
tassium, sont particulièrement utiles ici.

Des adjuvants de détergence organiques hydrosolubles sont également utiles. Par exemple, les
25 acétates, carboxylates, polycarboxylates et polyhydro-
xysulfonates de métaux alcalins, d'ammonium et d'am-
monium substitué sont des adjuvants de détergence uti-
les pour les compositions et procédés de la présente
invention. Des exemples particuliers d'adjuvants de
30 détergence du type acétate et polycarboxylate compren-
nent les sels de sodium, de potassium, de lithium,
d'ammonium et d'ammonium substitué de l'acide éthylè-
ne-diaminetétraacétique, de l'acide nitrilotriacéti-
que, des acides benzène-polycarboxyliques (c'est-à-
35 dire penta- et tétra-), de l'acide carboxyméthoxysuc-
cinique et de l'acide citrique.

D'autres sels organiques adjuvants de dé-

tergence utiles ici comprennent les polycarboxylates décrits dans le brevet des E. U. A. N° 2 264 103, y compris les sels de métaux alcalins hydrosolubles de l'acide mellitique. Les sels hydrosolubles des polycarboxylates polymères et copolymères tels que ceux décrits dans le brevet des E. U. A. N° 3 308 067 sont également appropriés ici.

On peut également utiliser des adjuvants de détergence insolubles dans l'eau, en particulier les silicates complexes, et plus particulièrement les alumino-silicates de sodium complexes tels que les zéolites, par exemple la zéolite 4A, un type de zéolite dont le cation monovalent de la molécule est le sodium et la dimension de pores est d'environ 0,4 nm (4 Å). La préparation de ce type de zéolite est décrite dans le brevet des E. U. A. N° 3 114 603. Les zéolites peuvent être amorphes ou cristallines et contenir de l'eau d'hydratation, comme on le sait en pratique.

Des mélanges d'adjuvants de détergence organiques et/ou minéraux peuvent être utilisés ici. Un tel mélange d'adjuvants de détergence est décrit dans le brevet canadien N° 755 038, par exemple un mélange ternaire de tripolyphosphate de sodium, de nitrilotriacétate trisodique et d'éthane-1-hydroxy-1,1-diphosphonate trisodique. Il est évident que bien que les sels de métaux alcalins cités parmi les sels adjuvants de détergence anioniques polyvalents minéraux et organiques ci-dessus soient préférables pour être utilisés ici d'un point de vue économique, les sels hydrosolubles d'ammonium, d'alcanol-ammonium, par exemples de triéthanolammonium, de diéthanol-ammonium, etc., formés avec l'un quelconque des anions d'adjuvants de détergence ci-dessus sont utiles ici.

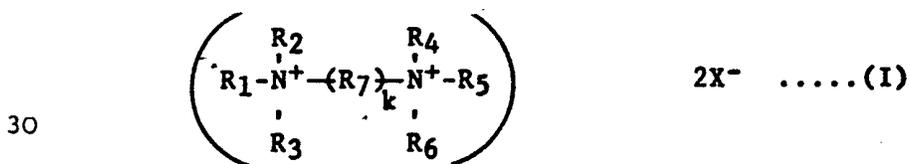
Les sels adjuvants de détergence, comprenant aussi bien les sels adjuvants de détergence organiques que minéraux, sont commodément ajoutés au mélange de

malaxage pour être incorporés avec le composé antistatique diammonique utilisé comme agent antistatique, le surfactif anionique, etc., dans les perles ou granules séchés par atomisation de l'invention, de façon à ce qu'il y ait environ 5 à environ 90 %, de préférence environ 15 à 65 %, mieux encore environ 20 à 55 % en poids de sels adjuvants de détergence sur la base du poids des perles séchées par atomisation, de manière à ce que la composition terminée contienne, après mélange avec les ingrédients ajoutés après-coup, environ 2 à 80 %, de préférence 10 à 70 %, et mieux encore 20 à 50 % d'un ou de plusieurs sels adjuvants de détergence, sur la base de la totalité de la composition.

15 Composé Diammonique Antistatique

Les agents antistatiques utilisés dans la présente invention sont des composés diammoniques qui sont caractérisés par leur solubilité dans l'eau, c'est-à-dire leur aptitude à former des solutions limpides stables, ou des dispersions stables dans l'eau à 25°C contenant au moins 5 %, de préférence au moins 10 % en poids du composé diammonique.

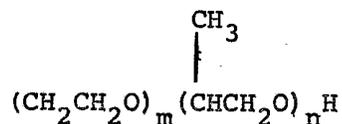
Les composés diammoniques utiles ici pour réduire l'accumulation des charges statiques sont les composés hydrosolubles de formule générale (I) suivante :



dans laquelle R_1 est un hydrocarbure aliphatique ayant environ 12 à environ 30 atomes de carbone ;

35 chacun de R_2 , R_3 , R_4 , R_5 et R_6 est choisi indépendamment parmi les groupes hydrocarbonés aliphatiques de 1 à 22 atomes de carbone, à condition que le

nombre total d'atomes de carbone de tous les groupes hydrocarbonés aliphatiques y compris R_1 ne soit pas supérieur à environ 75, et à condition en outre que pas plus de trois des groupes R_2-R_6 présente plus
 05 de 12 atomes de carbone ; et les groupes alcanoli-
 ques de formule :



10

dans laquelle m et n sont indépendamment 0 ou des nombres positifs, la somme de m et n de tous les groupes R_2-R_6 étant d'au moins 2 mais non supérieure à 30 ; à condition encore qu'au moins l'un de R_2-R_6
 15 soit ledit groupe alcoolique ;

R_7 est un radical de liaison divalent tel qu'un radical alkylène inférieur en C_2-C_5 ou alkylène inférieur en C_2-C_5 substitué ;

k est un nombre de 1 à 20, et

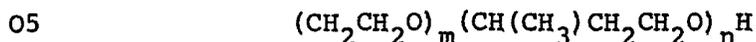
20 X est un anion formateur de sel hydrosoluble.

Les composés préférés de formule (I) sont ceux contenant seulement 1 ou 2, de préférence un seul groupe à longue chaîne carbonée, c'est-à-dire de 12 atomes de carbone ou plus. En conséquence, dans la for-
 25 mule (I), les définitions préférées de R_1-R_6 sont :

R_1 est un groupe hydrocarboné aliphatique, qui peut être à chaîne droite ou ramifiée, saturé ou insaturé (c'est-à-dire un groupe alkyle, alcényle ou alcy-
 30 nyle linéaire ou ramifiée) ayant de 16 à 22 atomes de carbone ;

R_2-R_6 sont indépendamment choisis parmi les groupes alkyle ou alcényle de 1 à 16, de préférence de 1 à 12, mieux encore de 1 à 6, atomes de carbone, à condition que le nombre total d'atomes de carbone de tous
 35 les groupes hydrocarbonés aliphatiques R_1-R_6 ne soit pas supérieur à environ 50, de préférence non supérieur à environ 35, et à condition encore que pas plus de 2,

de préférence pas plus de 1, et mieux encore aucun de R_2-R_6 compte plus de 12 atomes de carbone ; et les groupes alcanoliques de formule :



où m et n peuvent être 0 ou un nombre positif de telle façon que la somme m plus n, dans tous les groupes alcanoliques R_2-R_6 , soit d'au moins 3, mais non supérieure à 25, de préférence non supérieure à 15, à condition encore qu'au moins l'un, de préférence au moins deux, de R_2-R_6 soit ledit groupe alcanolique ;

10 R_7 est un groupe alkylène de 2 à 4 atomes de carbone, tel que éthylène ($-CH_2CH_2-$), propylène ($-CH_2CH_2CH_2-$), isopropylène ($-CH_2CH(CH_3)CH_2-$), butylène ($-CH_2CH_2CH_2CH_2-$), etc., ou un tel groupe alkylène comportant un ou plusieurs, par exemple un ou deux, substituants, tels que hydroxyle, alkyle inférieur en C_1 à C_4 , hydroxyalkyle inférieur (C_1-C_4), etc., de préférence $-CH_2CH_2-$ ou $-CH_2CH_2CH_2-$, mieux encore $-CH_2CH_2CH_2-$;

k se situe de 1 à 10, de préférence de 1 à 5, mieux encore de 1 à 3 ; et

25 X est un anion formateur de sel hydrosoluble, tel que par exemple un halogénure, par exemple bromure, chlorure ou iodure, sulfate, méthylsulfate, éthylsulfate, hydroxyde, acétate propionate, ou autre anion monovalent minéral ou organique similaire de solubilisation.

30 Des exemples de groupes R_1 préférés comprennent les groupes stéaryle, suif, suif hydrogéné, éicosyle, soja, etc.

35 Des exemples de groupes alkyle et alcényle préférés pour R_2 à R_6 comprennent les groupes méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, n-butyle, tertio-butyle, n-butényle, octyle, 1-octényle, etc. Les groupes méthyle, éthyle, propyle et isopropyle sont particuliè-

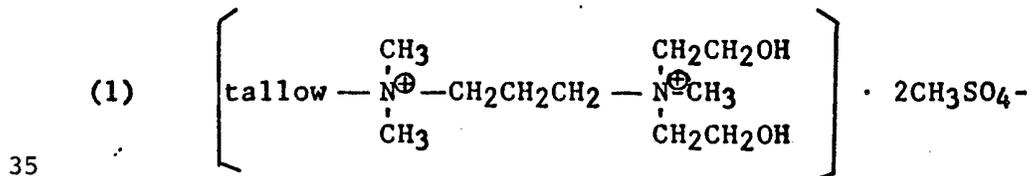
rement préférés, les groupes méthyle et éthyle étant ceux que l'on préfère particulièrement.

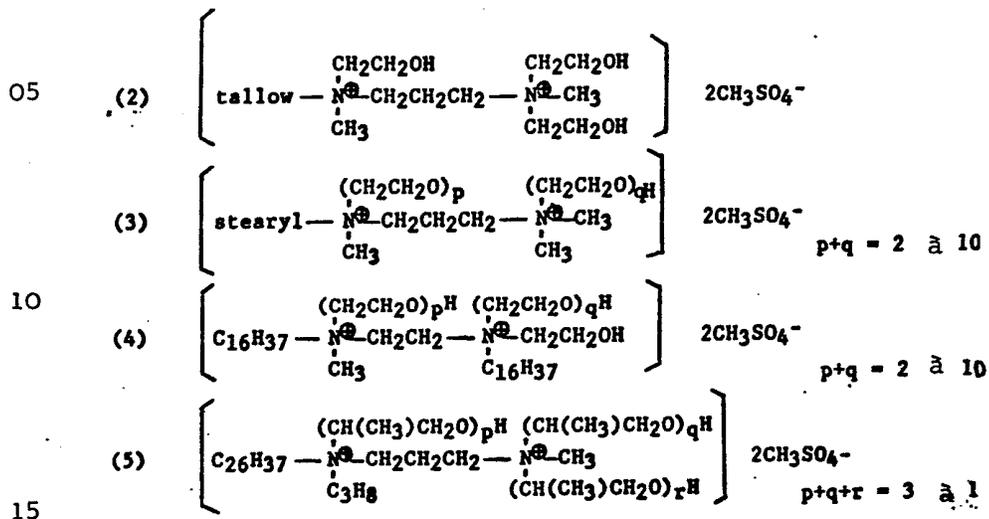
Des exemples de groupes alcanoliques préférés pour R_2 à R_6 comprennent les groupes éthanol (n=0, m=1) ; propanol (m=0, n=1) et les groupes éthy-
 05 xy-, propoxy- et les groupes mixtes (éthoxy)-(propoxy)éthanol et/ou propanol tels que $(CH_2CH_2O)_{m^1}H$ où m^1 a une valeur de 2 à 4 ;

10 $\left(\begin{array}{c} CHCH_2O \\ | \\ CH_3 \end{array} \right)_{n^1} H$ où n^1 a une valeur de 2 à 4, et $(CH_2CH_2O)_{m^1}(CH(CH_3)-$

$CH_2O)_{n^1}$, où m^1 et n^1 sont chacun des nombres de 1 à 4 et $m^1 + n^1 = 2$ à 6. Dans les groupes éthoxy-propoxy-
 15 alcanol mixtes, l'ordre d'addition des groupes éthoxy et propoxy n'est pas déterminant et il est évident que des séquences des groupes éthoxy aussi bien que des séquences des groupes propoxy peuvent être reliées à l'atome N du composé diammonique ou que les groupes
 20 éthoxy et propoxy peuvent être répartis au hasard. Ainsi, comme on le sait en pratique, la répartition des groupes éthoxy et propoxy est déterminée par l'ordre dans lequel l'éthylène-diamine ou la propylène-diamine est condensée avec l'oxyde d'éthylène (ou son précurseur) et l'oxyde de propylène (ou son pré-
 25 curseur).

Des exemples particuliers de composés de formule (I) qui sont disponibles dans le commerce ou qui peuvent être facilement fabriqués par les techni-
 30 ques usuelles comprennent :





20

etc., et les éthylysulfates, halogénures, acétates, etc., hydrosolubles correspondants.

Le composé (2) ci-dessus, le méthylsulfate de (N-méthyl-N-(2-hydroxyéthyl)-N-(alkyl de suif)-N'-méthyl-N'-bis-(2-hydroxyéthyl)-propylènediammonium est particulièrement préféré. Ce composé est disponible dans le commerce sous la désignation Rewoquat DQ 35 de Rewo Chemicals Co. de R.F.A., et c'est une solution liquide limpide dans laquelle sont dissous 35 % de matières solides. Rewoquat DQ35 a une teneur en amine libre inférieure à 2 % en poids et un pH (solution à 1 % dans l'eau) de 3,5 à 5. Ce composé peut être préparé de la manière usuelle, par exemple en faisant réagir 1 mole de N-méthyl-N-(alkyl de suif)-N'-méthyl-propylène-diamine avec 3 moles d'oxyde d'éthylène, puis en quaternisant le composé résultant avec du sulfate de méthyle. En éthoxylant avec plus

25

30

35

de 3 moles d'oxyde d'éthylène, on peut préparer les composés correspondants à éthoxylation supérieure.

Une particularité déterminante de la présente invention réside dans le fait que le sel diammonique antistatique a le degré spécifié de solubilité dans l'eau, mais n'est pas soluble dans l'eau au point d'être difficilement extrait de la liqueur de lavage pendant l'utilisation de la composition de détergent-assouplissant. En général, un degré de solubilité atteignant environ 50 % en poids à 25° C suffit pour assurer l'aptitude nécessaire à réduire les charges statiques sur les tissus lavés.

La solution (ou dispersion) aqueuse (sans solvant organique) du sel diammonique antistatique est ajoutée au mélange de malaxage en même temps que les autres ingrédients stables à la chaleur et insensibles au pH, par exemple les adjuvants de détergen- ce, les charges, le surfactif anionique, l'agent d'ajustement du pH, l'eau, etc., et le mélange est ensuite séché par atomisation selon les techniques usuelles. La quantité d'agent antistatique dans le mélange de malaxage est telle que les perles ou granules séchés par atomisation contiennent environ 0,4 à 15 %, de préférence 1 à 12 %, mieux encore environ 2 à 12 %, par rapport au poids des perles, de l'agent antistatique de formule (1). L'agent antistatique est finement réparti, de façon totalement homogène dans les perles séchées par atomisation et il peut présenter son maximum d'action antistatique sans gêner les autres ingrédients fonctionnels.

Les perles séchées par atomisation, contenant l'agent antistatique, sont ensuite intimement mélangées avec l'argile assouplissante et les autres ingrédients, par exemple le surfactif non ionique, l'agent de blanchiment, les enzymes, les parfums et autres ingrédients sensibles au pH ou à la chaleur et/ou insolubles dans l'eau, pour préparer la composition

finale assouplissant-détergent-agent antistatique. La quantité de perles séchées par atomisation et d'ingrédients ajoutés après-coup est telles que la composition finale contienne les quantités suivantes des ingrédients essentiels :

	Quantité (% en poids)		
	Gamme Large	Gamme Intermédiaire	Gamme Préférée
Détergent	1-95	5-50	5-30
10 Adjuvants de détergence	2-80	10-70	20-50
Argile assouplissante	1-50	2-30	4-20
Sel diammonique (Composé de formule (I))	0,2-5	0,4-3	0,5-2,5
15 Additifs de détergents, charges humidité	0-60	2-50	5-30

Le reste, éventuel, de la composition est constitué par des additifs classiques de détergents, des charges et de l'humidité.

20 Composants Facultatifs

L'utilisation d'un sel de charge hydrosoluble inerte est avantageuse dans les compositions de blanchissage de l'invention. Un sel de charge préféré est un sulfate de métal alcalin, tel que le sulfate de potassium ou de sodium, ce dernier étant particulièrement préféré. La quantité de charge atteint généralement environ 5 %, par exemple de 0,1 à 2 %, mieux encore de 0,3 à 1 % du poids de la composition.

30 Divers additifs peuvent être incorporés dans les compositions détergentes de blanchissage de la présente invention. En général, ceux-ci comprennent des parfums, des colorants, par exemple pigments et teintures, des agents de blanchiment tels que le perborate de sodium, des activateurs d'agent de blanchiment, des stabilisants des agents de blanchiment, des agents antiredéposition ou de mise en suspension des salissures, par exemple les sels de métaux alca-

lins de la carboxyméthylcellulose, des agents d'avivage optique tels que des agents d'avivage anioniques, cationiques ou non ioniques, des stabilisants de la mousse tels que des alcanolamides, des renforçateurs de mousse, des germicides, des agents anti-ternissement, des agents d'ajustement du pH, des enzymes, etc., tous étant utilisés dans les compositions détergentes. Des agents favorisant l'écoulement, couramment désignés par auxiliaires d'écoulement, peuvent également être utilisés pour maintenir les compositions particulières sous forme de perles ou de poudre s'écoulant librement. Des dérivés de l'amidon et des argiles spéciales sont disponibles dans le commerce en tant qu'additifs qui améliorent l'aptitude à l'écoulement des compositions particulières par ailleurs collantes ou pâteuses, deux de ces additifs argileux étant actuellement commercialisés sous les marques commerciales "Satintone" et "Microsil". L'eau combinée et l'eau libre, en petites quantités qui n'affectent pas nuisiblement la fluidité des compositions granulaires ou pulvérulentes peuvent également être présentes dans les compositions détergentes. Les proportions d'humidité sont normalement de 1 à 15 %, de préférence de 5 à 12 %, mieux encore de 8 à 12 % de la totalité de la composition. Avec de telles proportions, on obtient un produit particulière granulaire ou pulvérulent de fluidité satisfaisante, lequel produit, par un réglage de la dimension particulière et de la teneur en humidité, peut être empêché de dégager trop de poussière.

Des gammes appropriées des additifs de détergent sont : enzymes - 0 à 2 %, en particulier 0,2 à 1 % ; inhibiteurs de corrosion - environ 0 à 15 %, et de préférence 2 à 8 %, agents antimousse et supprimeurs de mousse - 0 à 15 %, de préférence 0 à 8 %, par exemple 0,1 à 5 % ; agents de mise en suspension des salissures ou d'antiredéposition et

agents anti-jaunissement - 0 à 10 %, de préférence 0,3 à 3 % ; colorants, parfums, agents d'avivage et azurants - poids total de 0 % à environ 2 %, et de préférence 0 % à environ 1 %, par exemple 0,2 à 0,8 % ;
05 modificateurs de 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 blanchiment et activateurs de l'agent de blanchiment - 0 à
10 environ 15 %, de préférence 0 à 10 %, par exemple 0,1 à 8 %. On choisira les additifs de manière qu'ils soient compatibles avec les constituants principaux de la composition détergente.

Quelle que soit la forme du détergent de
15 blanchissage, son utilisation dans le procédé de lavage est essentiellement la même. La composition particulière est généralement ajoutée à l'eau de lavage dans une machine à laver automatique de manière que sa concentration dans l'eau de lavage puisse être
20 d'environ 0,05 à 1,5 %, généralement de 0,1 à 1,2 %. L'eau à laquelle elle est ajoutée est de préférence d'une dureté moyenne à faible, par exemple de 30 à 120 ppm, exprimé en carbonate de calcium, mais on peut utilement utiliser des eaux plus douces et plus
25 dures. La température de l'eau peut aller de 20 à 100°C et elle est de préférence de 60 à 100°C au cas où la matière textile ou le linge peut résister à des températures élevées sans détérioration ni pâlissement des couleurs. Lorsqu'on désire effectuer un blanchissage à basse température, la température peut être maintenue entre 20 et 40°C.

Aux concentrations de composition détergente mentionnées, le pH de l'eau de lavage se trouve généralement du côté alcalin, par exemple de 7 à
35 12, de préférence 8 à 11, en particulier de 9 ou 10. Le rapport en poids linge : eau de lavage est généralement d'environ 1:4 à 1:30, de préférence de 1:10

à 1:30.

Les exemples non limitatifs suivants illustrent l'invention. Sauf indication contraire, toutes les parties et tous les pourcentages sont exprimés en poids.

EXEMPLE 1

On prépare la composition suivante en formant tout d'abord les perles séchées par atomisation (A), puis en ajoutant après-coup les composants (B).

	<u>"A" (Perles séchées par Atomisation)</u>	<u>Parties</u>
	Eau du robinet	6,8
	Acides gras d'huiles hydrogénées de poisson ou de suif	2,8
15	NaOH (35,7 %)	1,3
	Eau du robinet	11,5
	Silicate de sodium ($\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2=40\%$)	9,9
	Surfactif anionique ¹	16,0
	Agent d'avivage optique ²	0,2
20	Carboxyméthylcellulose sodique	0,7
	Tripolyphosphate pentasodique	36,4
	Rewoquat DQ35 (composé diammonique à 30 %)	4,7
	Sulfate de sodium (anhydre)	0,7
25	Total :	91,0 ³

¹ (Dodécyl linéaire) benzène-sulfonate- sous forme de suspension aqueuse.

30 ² Agent d'avivage du type stilbène N° 4, granules à forte concentration.

³ 64,2 parties après séchage.

	<u>Ingrédients ajoutés après-coup (B)</u>	<u>Parties</u>
	Perborate de sodium	15,0
	Agglomérat de bentonite et d'azurant	16,0
	Enzyme	0,5
05	Mélange N° 2 silicate de magnésium/ DTPA	0,2
	Méthyl-siliconate de potassium (50 %)	0,6
	Surfactif non ionique ⁴	3,0
	Duet 787 (parfum)	0,5
10	----- Perles (A) séchées par atomisation -----	64,2
	Total	100,0

15 ⁴Alcool gras en C₁₄-C₁₅ éthoxylé avec 11 moles d'oxyde d'éthylène par mole.

La concentration d'agent antistatique Rewo-
quat DQ35 dans la composition finale est de 1,63 %.

20 A titre de comparaison, on prépare la même
composition à la différence qu'on n'utilise pas Rewo-
quat DQ35. Chacune des compositions est testée pour
déterminer son aptitude à réduire les charges statiques
sur quatre types de tissus différents : acrylique ;
25 polyester ; mélange polyester/coton ; et Nylon.

Sur le Tableau ci-dessous, on indique les
résultats concernant les valeurs de charges électro-
statiques obtenues par la méthode instrumentale de
Bauman. Le Tableau 2 ci-dessous présente les résul-
30 tats, donnés par un spécialiste indépendant, du degré
de charges statiques (0=pas de charge à 3=très char-
gé). Tous les résultats sont obtenus après lavage à
60°C et séchage au maximum de puissance dans un sé-
choir Miele pendant 40 minutes. On relève les valeurs
35 instrumentales après un traitement à 20°C et à une
humidité relative de 40 %. Les Tableaux 1 et 2 mon-
trent également les résultats d'une seconde série

d'essais dans lesquels la composition de l'invention est comparée à une composition assouplissant-détergent-agent anti-statique, en poudre, disponible dans le commerce (2 % de chlorure de sulf-triméthylammonium, 4 % de sel de disulf-méthylamine).

05

TABLEAU 1
MESURES SELON BAUMAN (VOLTS)**

Produit	Acrylique		Tissu polyester		Coton/ polyester		Nylon	
	Essai 1*	Essai 2*	Essai 1*	Essai 2*	Essai 1*	Essai 2*	Essai 1*	Essai 2*
A + B (invention)	275		88		35		550	
A + B sans Rewoquat DQ35 1038 (comparaison)			219		81		775	
A + B (invention)	538	438	350	131	225	131	475	600
Produit du commerce	613	588	138	131	131	188	650	588

34

* Chaque essai est basé sur la valeur moyenne d'un total de 9 lavages.
 ** L'accumulation de charges statiques est d'autant plus importante que la tension mesurée est plus élevée.

TABLEAU 2
EVALUATION DES CHARGES STATISTIQUES PAR JUGEMENT

Produit	Acrylique		Polyester		Polyester		Nylon		Charge Pleine	
	Essai 1*	Essai 2*	Essai 1*	Essai 2*	Essai 1*	Essai 2*	Essai 1*	Essai 2*	Essai 1*	Essai 2*
A + B (invention)	0	0	0	0	0/1				0	
A + B (sans Rewoquat)	2	1	0	0	2				2	
A + B (invention) Produit du commerce	2	1	1	0	2	0	1	0/1	0	0
	2	2	1	2	2	0	2	0/1	0	0

* Chaque essai est basé sur l'évaluation moyenne d'une série de 9 lavages.

L'évaluation de l'assouplissement, du nettoyage et du blanchiment de la composition de l'invention (A + B) révèle qu'il n'y a pas d'effet négatif sur les paramètres de performances comparativement à la formulation A + B sans l'agent antistatique Rewoquat DQ35.

EXEMPLE 2

Lorsque dans l'Exemple 1, on utilise la même quantité de Rewoquat DQ35 que celle utilisée dans le composant A à la place du composant B ajouté après-coup, l'aptitude à réduire les charges statiques est diminuée.

EXEMPLE 3

En suivant le même mode opératoire général que dans l'Exemple 1, on prépare la composition suivante :

	<u>% en poids</u>
<u>Perles séchées par atomisation "A"</u>	
Tridécylbenzène-sulfonate de sodium	15,0
Tripolyphosphate pentasodique	33,0
20 Silicate de sodium (1Na ₂ O:2,4SiO ₂)	7,0
Sulfate de sodium	4,0
Agent d'avivage optique (Tinopal 5BM)	0,2
Carboxyméthyl-cellulose sodique	0,25
Rewoquat DQ35	1,8
25 NaOH (40 %)	<u>1,75</u>
Sous-total	63,0
<u>"B" ajouté après-coup</u>	
Argile Thixogel N° 1	18,0
Perborate de sodium	14,0
30 Enzyme	0,5
Méthyl-siliconate de potassium	0,6
Surfactif non ionique ¹	3,0
Mélange N° 2 silicate de magnésium/DTPA	0,3
Duet 787	<u>0,6</u>
35 style="text-align: right;">Sous-total	<u>37,0</u>
Total	100

¹Alcool gras en C₁₂-C₁₄ condensé avec 9 moles d'oxyde

d'éthylène par mole.

EXEMPLE 4

On prépare la composition suivante en suivant le même mode opératoire que dans l'Exemple 1.

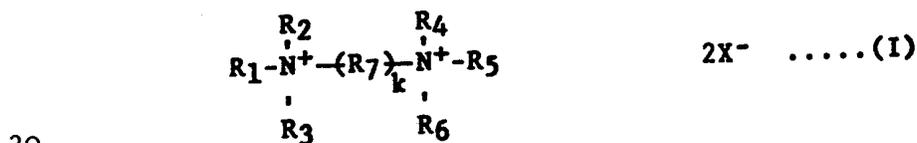
05	<u>Perles de base "A" séchées par atomisation</u>	<u>% en poids</u>
	Surfactif anionique ¹	16,6
	Tripolyphosphate de sodium	43,3
	Silicate de sodium	5,8
	Sulfate de sodium	10,0
10	Rewoquat DQ35	2,0
	Carboxyméthyl-cellulose sodique	<u>0,3</u>
	Sous-total	80,0
	<u>"B" ajouté après-coup</u>	
	Surfactif non ionique ²	6,0
15	Agent d'avivage optique	0,2
	Enzyme	0,6
	Parfum	0,2
	Gelwhite GP	<u>13,0</u>
	Sous-total	20,0
20	Total	<u>100,0</u>

¹rapport (alkyl de suif)sulfate de sodium:dodécylbenzène-sulfonate de sodium 1,22:1.

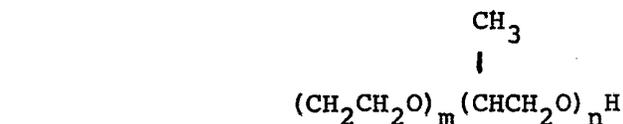
²éthoxylat d'alcool de coprah (OE=14:1).

REVENDICATIONS

1. Composition détergente antistatique de blanchissage sous forme solide et qui est compatible avec une argile minérale d'assouplissement des tissus, caractérisée en ce qu'elle comprend des perles séchées par atomisation constituées d'un mélange homogène de :
- 05 au moins un composé détergent insensible au pH et à la chaleur choisi parmi les détergents synthétiques anioniques, les détergents synthétiques non ioniques, 10 les détergents synthétiques zwitterioniques, les détergents synthétiques ampholytiques, et leurs mélanges ;
- au moins un sel adjuvant de détergence organique ou minéral insensible au pH et à la chaleur ;
- un agent antistatique du type composé diammonique 15 hydrosoluble choisi parmi les composés de formule générale (I)



- dans laquelle R_1 est un hydrocarbure aliphatique d'environ 12 à environ 30 atomes de carbone ;
- chacun de R_2 , R_3 , R_4 , R_5 et R_6 est choisi indépendamment 25 parmi les groupes hydrocarbonés aliphatiques de 1 à 22 atomes de carbone, à condition que le nombre total d'atomes de carbone de tous les groupes hydrocarbonés aliphatiques, y compris R_1 , ne soit pas inférieur à environ 75 et à condition en outre que pas plus 30 de trois des groupes R_2 - R_6 comptent plus de 12 atomes de carbone ; et les groupes alcanoliques de formule :



- dans laquelle m et n sont indépendamment 0 ou des nombres positifs, la somme de m et n de tous les grou-

pes R_2-R_6 étant d'au moins 2, mais non supérieure à 30 ; à condition encore qu'au moins l'un de R_2-R_6 soit ledit groupe alcanolique ;

05 R_7 est un radical de liaison divalent, tel qu'un groupe alkylène inférieur en C_2 à C_5 ou un groupe alkylène inférieur en C_2 à C_5 substitué ;

k est un nombre de 1 à 20, et

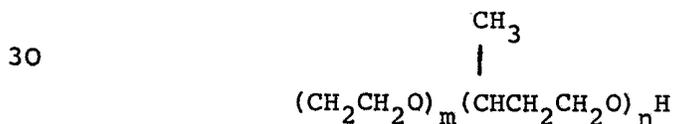
10 X est un anion formateur de sel hydrosoluble ; et éventuellement un ou plusieurs additifs de détergent, insensibles au pH et à la chaleur, charges et humidité.

2. Composition détergente antistatique selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'au moins un composé détergent est un détergent synthétique anionique et le ou les sels adjuvants de détergence comprennent un sel adjuvant de détergence du type polyphosphate minéral.

3. Composition détergente antistatique selon la revendication 1, caractérisée en ce que dans la formule (I)

20 R_1 est un groupe alkyle, alcényle ou alcynyle linéaire ou ramifié de 16 à 22 atomes de carbone,

25 R_2 à R_6 sont indépendamment choisis parmi les groupes alkyle ou alcényle de 1 à 16 atomes de carbone, à condition que le nombre total d'atomes de carbone de tous les groupes hydrocarbonés aliphatiques R_1-R_6 ne soit pas supérieur à environ 50, et à condition en outre que pas plus de 2 de R_2-R_6 comptent plus de 12 atomes de carbone, et les groupes alcanoliques de formule :



35 dans laquelle m et n sont indépendamment 0 ou un nombre positif de telle façon que la somme $m+n$ de tous les groupes alcanoliques R_2-R_6 soit d'au moins 3 mais non supérieure à 25, à condition encore qu'au moins l'un des groupes R_2 à R_6 soit ledit groupe alcanolique ;

R₇ est un groupe alkylène de 2 à 4 atomes de carbone, ou un groupe alkylène de 2 à 4 atomes de carbone portant un substituant choisi parmi les groupes hydroxy, alkyle inférieur en C₁ à C₄ et hydroxy-(alkyl inférieur en C₁-C₄) et

k est un nombre de 1 à 10.

4. Composition détergente antistatique selon la revendication 2, caractérisée en ce que R₂-R₆ sont, indépendamment, des groupes alkyle ou alcényle de 1 à 6 atomes de carbone ou lesdits groupes alcanoliques à condition que le nombre total d'atomes de carbone de tous les groupes hydrocarbonés aliphatiques R₁-R₆ ne soit pas supérieur à environ 35 et que la somme m+n de tous les groupes alcanoliques R₂ à R₆ ne soit pas supérieure à 15, R₇ est -CH₂CH₂- ou -CH₂CH₂CH₂- et k est égal à 1.

5. Composition détergente antistatique selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend :

environ 10 à 60 % en poids du ou desdits composés détergents,

environ 5 à environ 90 % en poids du ou desdits sels adjuvants de détergence,

environ 0,4 à environ 15 % en poids dudit agent antistatique ; et

environ 0 à environ 50 % en poids d'additifs pour détergent, charges et humidité.

6. Composition détergente antistatique selon la revendication 4, caractérisée en ce qu'elle comprend, sur base pondérale :

environ 15 à environ 40 % d'un détergent synthétique anionique du type (alkyl supérieur linéaire)benzène-sulfonate ;

environ 5 à 55 % d'un adjuvant de détergence de type zéolite ;

environ 1 à 12 % dudit agent antistatique du type composé diammonique ; et

environ 5 à 40 % d'au moins un élément choisi parmi les additifs pour détergent stables à la chaleur et insensibles au pH, les charges, l'humidité et leurs mélanges.

05 7. Composition détergente antistatique selon la revendication 4, caractérisée en ce qu'elle comprend, sur base pondérale :

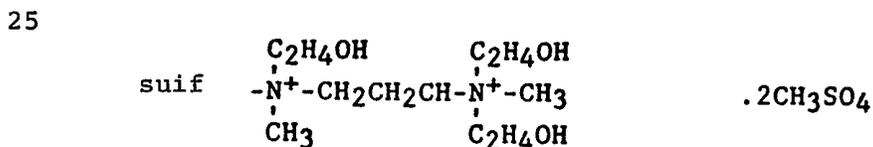
environ 15 à environ 40 % d'un détergent synthétique anionique du type (alkyl supérieur linéaire)benzène-sulfonate ;

10 environ 15 à 65 % d'un adjuvant de détergence du type polyphosphate minéral ;

environ 1 à 12 % dudit agent antistatique du type composé diammonique ; et

15 environ 5 à 40 % d'au moins un élément choisi parmi les additifs pour détergent stables à la chaleur et insensibles au pH, les charges, l'humidité et leurs mélanges.

20 8. Composition détergente antistatique selon la revendication 7, caractérisée en ce que l'(alkyl supérieur linéaire)benzène-sulfonate est un dodécylbenzène-sulfonate, l'adjuvant de détergence du type polyphosphate est le tripolyphosphate pentasodique et le composé diammonique est



30 9. Composition détergente antistatique et assouplissante, caractérisée en ce qu'elle comprend une argile assouplissante en mélange avec la composition détergente de blanchissage, antistatique et séchée par atomisation de la revendication 1.

35 10. Composition détergente assouplissante et antistatique, granulaire ou pulvérulente, s'écoulant librement, pour le blanchissage du linge, caractérisée en ce qu'elle comprend, sur base pondérale :

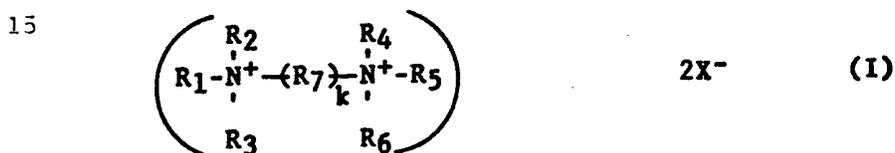
térisée en ce qu'elle comprend :

(A) environ 1 à environ 95 % en poids d'au moins un composé détergent choisi parmi les détergents synthétiques anioniques, les détergents synthétiques non ioniques, les détergents synthétiques amphotères, les
05 détergents synthétiques zwitterioniques et leurs mélanges ;

(B) environ 1 à environ 50 % en poids d'une argile minérale d'assouplissement des tissus ;

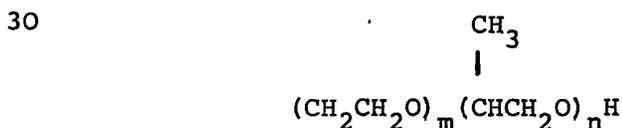
10 (C) environ 2 à environ 80 % en poids d'au moins un adjuvant de détergence ; et

D) environ 0,2 à 5 % en poids d'un composé diammonique antistatique de formule :



20 dans laquelle R_1 est un groupe hydrocarboné aliphatique d'environ 12 à environ 30 atomes de carbone ;

chacun de R_2 , R_3 , R_4 , R_5 et R_6 est indépendamment choisi parmi les groupes hydrocarbonés aliphatiques de 1 à 22 atomes de carbone, à condition que le nombre total d'atomes de carbone de tous les groupes hydrocarbonés aliphatiques, y compris R_1 , ne soit pas supérieur à
25 environ 75 et à condition en outre que pas plus de trois des groupes R_2 - R_6 comptent plus de 12 atomes de carbone ; et les groupes alcanoliques de formule :



35 dans laquelle m et n sont indépendamment 0 ou des nombres positifs, la somme de m et n de tous les groupes R_2 - R_6 étant d'au moins 2 mais non supérieure à 30 ; et à condition encore qu'au moins l'un de R_2 - R_6 soit

ledit groupe alcanolique ;

R_7 est un radical de liaison divalent, tel qu'un groupe alkylène inférieur en C_2-C_5 ou un groupe alkylène inférieur en C_2 à C_5 substitué,

05 k est un nombre de 1 à 20, et

X est un anion formateur de sel hydrosoluble ; et (E) de 0 à environ 50 % d'au moins un additif pour détergent, charge et humidité.

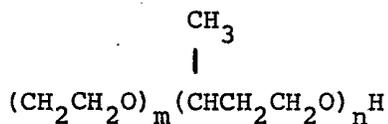
11. Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce que le composé diammonique de formule (I) est présent dans la composition comme composant d'une perle séchée par atomisation constituée dudit composé diammonique, d'un surfactif anionique, d'un sel adjuvant de détergence et éventuellement d'additifs pour 15 détergent stables à la chaleur et insensibles au pH, de charges et leurs mélanges, et l'argile assouplissante des tissus est uniformément mélangée avec les perles séchées par atomisation.

12. Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce que dans la formule (I)

R_1 est un groupe alkyle, alcényle ou alcynyle linéaire ou ramifié de 16 à 22 atomes de carbone ;

R_2-R_6 sont choisis indépendamment parmi les groupes alkyle ou alcényle de 1 à 16 atomes de carbone, à condition que le nombre total d'atomes de carbone de tous les groupes hydrocarbonés aliphatiques R_1-R_6 ne soit pas supérieur à environ 50, et à condition en outre que pas plus de 2 de R_2-R_6 comptent plus de 12 atomes de carbone, et les groupes alcanoliques de formule :

30



dans laquelle m et n sont indépendamment 0 ou un nombre positif de telle façon que la somme m+n de tous les groupes alcanoliques R_2-R_6 soit d'au moins 3, mais non supérieure à 25, à condition qu'au moins l'un des 35

groupes R_2 à R_6 soit ledit groupe alcanolique ;

R_7 est un groupe alkylène de 2 à 4 atomes de carbone, ou un groupe alkylène de 2 à 4 atomes de carbone portant un substituant choisi parmi les groupes hydroxy, alkyle inférieur en C_1-C_4 et hydroxy-(alkyl inférieur en C_1-C_4) ; et

k est un nombre de 1 à 10.

13. Composition selon la revendication 12, caractérisée en ce que R_2-R_6 sont indépendamment un groupe alkyle ou alcényle de 1 à 6 atomes de carbone ou lesdits groupes alcanoliques à condition que le nombre total d'atomes de carbone de tous les groupes hydrocarbonés aliphatiques R_1-R_6 ne soit pas supérieur à environ 35 et que la somme $m+n$ de tous les groupes alcanoliques R_2 à R_6 ne soit pas supérieure à 15, R_7 est $-CH_2CH_2-$ ou $-CH_2CH_2CH_2-$ et k est égal à 1.

14. Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce que l'agent antistatique du type composé diammonique est représenté par la formule :

