

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑰ Numéro de dépôt: 80401401.7

⑥ Int. Cl.³: **C 11 D 3/36, C 11 D 1/34,**
C 23 G 1/06

⑱ Date de dépôt: 03.10.80

⑳ Priorité: 04.10.79 FR 7924774

⑦ Demandeur: **COMPAGNIE FRANCAISE DE PRODUITS INDUSTRIELS, 28, Boulevard Camélinat, F-92233 Gennevilliers (FR)**

㉑ Date de publication de la demande: 15.04.81
Bulletin 81/15

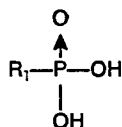
⑧ Inventeur: **Schapira, Joseph, 32, rue Miollis, F-75015 Paris (FR)**
Inventeur: **Ken, Victor, 1 bis, Avenue Centrale, F-92700 Colombes (FR)**
• Inventeur: **Hilaire, Patrick, 59, Avenue du Mantois, F-78200 Mantes La Ville (FR)**
Inventeur: **Erkiet, Alain, 3, Chemin de Solsy/Margency, F-95230 Solsy S/Montmorency (FR)**

㉒ Etats contractants désignés: **AT BE CH DE FR GB IT LI NL**

⑨ Mandataire: **Koch, Gustave, Cabinet PLASSERAUD 84, rue d'Amsterdam, F-75009 Paris (FR)**

㉓ **Procédé de nettoyage de véhicules et composition mise en oeuvre.**

⑩ Pour nettoyer des véhicules tels que wagons de chemin de fer, on met en oeuvre, en milieu acide, une quantité efficace d'ester mono- ou dialcoyl-phosphorique en C₁ à C₃ et une quantité efficace d'au moins un acide alcanephosphonique de formule:



EP 0 027 083 A1

ou un ester correspondant (R₁ étant un alcoyle en C₁-C₈ ou un aryle éventuellement substitués par des halogènes, OH, d'autres groupements phosphoniques et/ou des groupements amino), le milieu acide, véhicule de ces principes actifs, renfermant également au moins un agent tensio-actif.

Procédé de nettoyage de véhicules et composition mise en oeuvre.

L'invention a pour objet un procédé de nettoyage de véhicules du genre des wagons de chemin de fer, autobus et camions.

Elle vise également, en tant que produit industriel, 5 la composition mise en oeuvre dans le cadre du procédé.

Le nettoyage des véhicules du genre en question comporte non seulement le lavage des vitres mais aussi celui des carrosseries dont il convient d'enlever, d'une part, les salissures de toute origine et notamment les particules 10 métalliques provenant de l'abrasion des rails, des bandages de roues, des sabots de frein, des fils de contact, les salissures de silicate, les particules de graisse, d'huile et de noir de fumée, d'autre part, les traces d'oxyde, voire de rouille tant sur les parties métalliques que sur 15 les peintures.

On a déjà proposé pour ce type de nettoyage, que ce soit par voie manuelle ou par jet avec brossage, d'avoir recours à des compositions à base d'acide oxalique. Ces compositions donnent toute satisfaction sur le plan de 20 l'efficacité sauf en ce qui concerne les vitres sur lesquelles subsiste un voile après rinçage, mais sont dangereuses pour l'utilisateur et posent des problèmes de rejet.

On a également proposé d'utiliser des compositions à base d'esters mono- et di-alcoylphosphoriques à chaîne 25 courte en C_1 à C_3 . Ces produits ne présentent pas tous les inconvénients des compositions à base d'acide oxalique mais ne sont pas d'une efficacité suffisante, cette efficacité étant appréciée par un ensemble d'aptitudes à l'élimination des salissures, à la désoxydation des parties rouillées, 30 au nettoyage des vitres tant en opération manuelle que par jet suivi de brossage.

L'invention a donc pour but, surtout, de remédier à ces inconvénients et de fournir un procédé et une composition donnant satisfaction sur tous les plans.

35 Or, la Société demanderesse a trouvé, à l'issue de

ses recherches, que, de façon inattendue, la mise en oeuvre simultanément à celle des susdits esters mono- et di-alcoylphosphoriques d'une quantité efficace d'acide alcanephosphonique permettait d'enregistrer des résultats comparables à ceux obtenus avec les compositions à base d'acide oxalique sans présenter les inconvénients de celles-ci et sans laisser subsister sur les vitres un voile après rinçage. Ce résultat est d'autant plus surprenant qu'il est supérieur à la somme des effets enregistrés avec les esters phosphoriques, d'une part, et les acides alcanephosphoniques, d'autre part, ces derniers n'ayant par ailleurs pas encore été proposés pour les nettoyages visés par le procédé conforme à l'invention.

Il s'ensuit que l'invention a pour objet un procédé de nettoyage par opération manuelle ou par jet suivi de brossage des véhicules du genre en question, caractérisé par le fait qu'en milieu acide, notamment à pH inférieur à 3, on met en oeuvre simultanément, notamment à la température ordinaire, une quantité efficace d'ester mono- ou dialcoylphosphorique en C₁ à C₃ et une quantité efficace d'au moins un composé choisi parmi les acides alcanephosphoniques de formule :



et leurs esters, formule dans laquelle R₁ est un radical alcoyle en C₁ à C₈ ou un radical aryle éventuellement substitués par au moins l'un des substituants du groupe comprenant les halogènes, le radical hydroxyle, d'autres groupements phosphoniques et les groupements amino de formule :



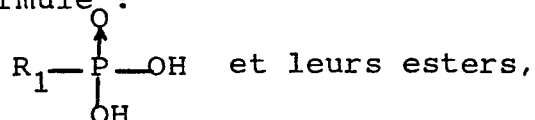
dans laquelle R₂ et R₃, qui peuvent être identiques ou dif-

férents l'un de l'autre, représentent un atome d'hydrogène ou les significations de R_1 , le milieu acide, véhicule de ces principes actifs, renfermant également au moins un agent tensio-actif, de préférence non ionique ou anionique.

Les compositions de nettoyage visées par l'invention et mises en oeuvre dans le cadre du susdit procédé sont caractérisées par le fait qu'à l'état concentré elles comprennent, au sein d'une solution aqueuse acide notamment 10 à pH < 3,

- de 10 à 30% en poids d'un ester phosphorique mono- ou dialcoylé en C_1 à C_3 ,

- de 1 à 20% en poids, de préférence de 2 à 10% en poids, d'au moins un composé choisi parmi les acides alcanephosphoniques de formule :



formule

20 dans laquelle R_1 a les significations susmentionnées,

- de 1 à 20% en poids d'un agent tensio-actif, de préférence non ionique ou anionique, notamment de la série des alcoylarylsulfonates,

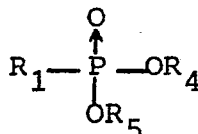
- éventuellement des agents séquestrants tels que l'acide citrique et des solvants tels que les alcools et polyols.

Les compositions conformes à l'invention, prêtes à être mises en oeuvre dans le cadre du susdit procédé, sont obtenues par dilution aqueuse à partir des concentrés sus- 30 définis, notamment dans une proportion de 1 à 5.

Les acides phosphoniques ayant donné de bons résultats dans le cadre des susdits procédé et compositions sont en particulier ceux du groupe comprenant :

- l'acide hydroxyméthylphosphonique
- 35 - l'acide hydroxypropylphosphonique
- l'acide chloroéthylphosphonique
- l'acide octylphosphonique
- l'acide éthyl- et butylphosphonique
- l'acide 1-hydroxyéthylidène-1,1-diphosphonique
- l'acide amino-tri (méthylène phosphonique)

ainsi que les esters phosphoniques de formule :



5

dans laquelle R_1 a les significations susindiquées alors que R_4 et R_5 , qui sont identiques ou différents l'un de l'autre, représentent un radical alcoyle court en C_1 à C_4 ou un hydrogène.

10 L'invention pourra être encore mieux comprise à l'aide du complément de description qui suit.

On a procédé à un ensemble d'essais comparatifs en ayant recours :

- à une composition à base d'acide oxalique,
- 15 - à une composition à base d'esters mono- ou dialcoyl-phosphoriques,
- à diverses compositions selon l'invention.

La composition diluée à base d'acide oxalique (essai N° I) comprenait :

- 20 - 4% en poids d'acide oxalique,
- 1,4% d'un tensio-actif non ionique,
- 3% de polyglycol,
- 1,1% de tensio-actif anionique,
- 91,5% d'eau.

25 La composition à base d'esters phosphoriques comprenait à l'état concentré (composition A) :

- 20% en poids d'ester méthylique de l'acide phosphorique,
- 5% d'agent tensio-actif constitué par un nonyl-phénol à 10 unités d'oxyde d'éthylène connu sous la marque "CEMUSOL NP 10" (RHONE PROGIL),
- 30 - 5% d'agent tensio-actif anionique connu sous la marque "HOSTAPUR SAS 60" (HOECHST), du type alcanesulfonate de sodium,

35 - q.s.p. 100% en poids d'eau.

Les compositions concentrées conformes à l'invention ont été obtenues à partir de la composition à base d'ester phosphorique venant d'être définie à laquelle on fait com-

prendre respectivement :

- 2% en poids d'acide hydroxyméthylphosphonique (composition B)
- 5 - 5% en poids d'acide hydroxyméthylphosphonique (composition C)
- 5% en poids d'acide chloroéthylphosphonique (composition D)
- 5% en poids d'acide amino-tri (méthylène phosphonique) (composition E)
- 10 - 10% en poids d'acide amino-tri (méthylène phosphonique) (composition F).

Pour les essais comparatifs (II à VII), les compositions concentrées susdites A à F ont été respectivement diluées à raison de 1 à 5 avec de l'eau.

15 Toutes les compositions diluées ont été mises en oeuvre de la manière suivante :

- enduction à la brosse des parties à nettoyer, le temps d'action chimique étant de 15 minutes,
- action mécanique de brossage pendant 10 minutes,
- 20 - rinçage à l'eau du robinet.

Les résultats (efficacité telle que définie plus haut, celle de la composition à l'acide oxalique étant prise égale à 100, et présence ou non d'un voile sur les vitres) sont réunis dans le tableau suivant :

25

N° de l'essai	Efficacité (%)	Présence d'un voile sur les vitres
I	100	voile léger
II	60	voile
30 III	90	restes de voile
IV	90-100	pas de voile
V	90	pas de voile
VI	90	restes de voile
VII	90-100	pas de voile

35

A l'examen de ces résultats, on constate que les performances des compositions conformes à l'invention sont comparables à celles enregistrées avec l'acide oxalique sans

présenter les inconvénients de celui-ci.

On a mis en oeuvre les compositions des essais I à VII en utilisant une machine automatique et après les avoir diluées une nouvelle fois dans une proportion de 1 à 5 6. La vitesse de défilement de la rame a été de 5 km/h et les résultats enregistrés se situent respectivement de la même manière que dans le cas de l'application non automatique susdéfinie.

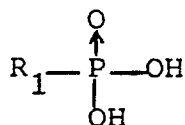
En suite de quoi et quel que soit le mode de réalisation adopté, on dispose ainsi d'un procédé et d'une composition de nettoyage de véhicules dont les caractéristiques résultent de ce qui précède et qui sont dépourvues des inconvénients inhérents aux procédés et compositions de l'art antérieur.

15 Comme il va de soi et comme il résulte d'ailleurs déjà de ce qui précède, l'invention ne se limite nullement à ceux des modes d'application et de réalisation qui viennent d'être envisagés ; elle en embrasse, au contraire, toutes les variantes.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de nettoyage de véhicules du genre des wagons de chemin de fer, autobus et camions, caractérisé par le fait qu'en milieu acide, notamment à pH inférieur 5 à 3, on met en oeuvre simultanément, notamment à la température ordinaire, une quantité efficace d'ester mono- ou dialcoyl-phosphorique en C₁ à C₃ et une quantité efficace d'au moins un composé choisi parmi les acides alcanephosphoniques de formule :

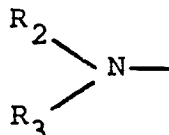
10



et leurs esters,

15 formule dans laquelle R₁ est un radical alcoyle en C₁ à C₈ ou un radical aryle éventuellement substitués par au moins l'un des substituants du groupe comprenant les halogènes, le radical hydroxyle, d'autres groupements phosphoniques et les groupements amino de formule :

20



25 dans laquelle R₂ et R₃, qui peuvent être identiques ou différents l'un de l'autre, représentent un atome d'hydrogène ou les significations de R₁, le milieu acide, véhicule de ces principes actifs, renfermant également au moins un agent tensio-actif, de préférence non ionique ou anionique.

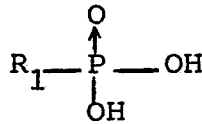
30 2. Composition de nettoyage de véhicules du genre des wagons de chemin de fer, autobus et camions, notamment mise en oeuvre dans le cadre du procédé selon la revendication 1, caractérisée par le fait qu'à l'état concentré elle comprend, au sein d'une solution aqueuse acide notamment à pH < 3,

- de 10 à 30% en poids d'un ester phosphorique mono- ou dialcoylé en C₁ à C₃,

- de 1 à 20% en poids, de préférence de 2 à 10% en

poids, d'au moins un composé choisi parmi les acides alcanephosphoniques de formule :

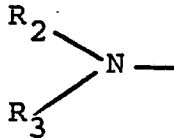
5



et leurs esters,

formule dans laquelle R_1 est un radical alcoyle en C_1 à
10 C_8 ou un radical aryle éventuellement substitués par au
moins l'un des substituants du groupe comprenant les ha-
logènes, le radical hydroxyle, d'autres groupements phos-
phoniques et les groupements amino de formule :

15



dans laquelle R_2 et R_3 , qui peuvent être identiques ou dif-
férents l'un de l'autre, représentent un atome d'hydrogène
20 ou les significations de R_1 ,

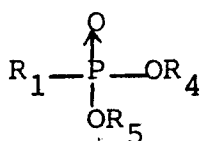
- de 1 à 20% en poids d'un agent tensio-actif, de pré-
férence non ionique ou anionique, notamment de la série
des alcoylarylsulfonates,

- éventuellement des agents séquestrants tels que
25 l'acide citrique et des solvants tels que les alcools et
polyols.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par
le fait que les acides alcanephosphoniques mis en oeuvre
sont choisis dans le groupe comprenant :

- 30 - l'acide hydroxyméthylphosphonique
- l'acide hydroxypropylphosphonique
- l'acide chloroéthylphosphonique
- l'acide octylphosphonique
- l'acide éthyl- et butylphosphonique
35 - l'acide 1-hydroxyéthylidène-1,1-diphosphonique
- l'acide amino-tri (méthylène phosphonique)

ainsi que les esters phosphoniques de formule :



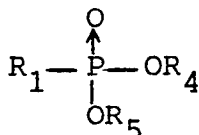
5 dans laquelle R_1 a les significations susindiquées alors que R_4 et R_5 , qui sont identiques ou différents l'un de l'autre, représentent un radical alcoyle court en C_1 à C_4 ou un hydrogène.

4. Composition selon la revendication 2, caractérisée
10 par le fait que l'acide alcanephosphonique est choisi dans le groupe comprenant :

- l'acide hydroxyméthylphosphonique
- l'acide hydroxypropylphosphonique
- l'acide chloroéthylphosphonique
- 15 - l'acide octylphosphonique
- l'acide éthyl- et butylphosphonique
- l'acide 1-hydroxyéthylidène-1,1-diphosphonique
- l'acide amino-tri (méthylène phosphonique)

ainsi que les esters phosphoniques de formule :

20



25 dans laquelle R_1 a les significations susindiquées alors que R_4 et R_5 , qui sont identiques ou différents l'un de l'autre, représentent un radical alcoyle court en C_1 à C_4 ou un hydrogène.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0027083

Numéro de la demande

EP 80 40 1401

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 3)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
	FR - A - 1 567 377 (ALBRIGHT & WILSON) * Résumé; page 3, lignes 2-4 *	1	C 11 D 3/36 1/34 C 23 G 1/06
	--		
	GB - A - 2 000 802 (HOECHST) * Revendications *	1	
	--		
A	DE - B - 1 227 178 (KNAPSACK) * Revendications *	1	
	--		
A	FR - A - 2 014 864 (HENKEL) * Revendication; exemple 3 *	1	C 11 D 3/36 1/34 7/36 7/08 C 23 G 1/06

			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 3)
			CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES
			X: particulièrement pertinent A: arrière-plan technologique O: divulgation non-écrite P: document intercalaire T: théorie ou principe à la base de l'invention E: demande faisant interférence D: document cité dans la demande L: document cité pour d'autres raisons
			&: membre de la même famille, document correspondant
<p>α Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications</p>			
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examineur	
La Haye	11-12-1980	MALHERBE	