



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication:

0 051 509
A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 81401577.2

(51) Int. Cl.³: **C 11 D 3/395**
D 06 L 3/02

(22) Date de dépôt: 13.10.81

(30) Priorité: 04.11.80 FR 8023524

(43) Date de publication de la demande:
12.05.82 Bulletin 82/19

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

(71) Demandeur: L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME POUR
L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES
GEORGES CLAUDE
75, Quai d'Orsay
F-75321 Paris Cedex 07(FR)

(72) Inventeur: Tourdot, Jacques
2, rue du Général Henrys
F-75017 Paris(FR)

(72) Inventeur: Carron, Henry
50, avenue Jean Jaurès
F-93500 Pantin(FR)

(74) Mandataire: Bouton Neuvy, Liliane et al,
L'Air liquide, Société Anonyme pour L'Etude et
L'Exploitation des Procédés Georges Claude 75, Quai
d'Orsay
F-75321 Paris Cedex 07(FR)

(54) **Compositions stabilisantes pour produits peroxydes.**

(57) La présente invention concerne des compositions stabilisantes pour produits peroxydés.

Ces compositions stabilisantes contiennent du silicate de magnésium colloïdal associé à l'acide diéthylènetriamine-pentaacétique et à l'acide diéthylènetriaminepentaméthylène phosphonique.

Ces dites compositions stabilisantes sont notamment destinées aux lessives ménagères et industrielles.

EP 0 051 509 A1

La présente invention concerne des compositions stabilisantes pour produits peroxydés, notamment lors de leur emploi dans le blanchiment et le blanchissage des fibres et des tissus textiles. Ces compositions stabilisantes sont notamment destinées aux lessives ménagères et industrielles.

La plupart des lessives ménagères contiennent un composé peroxydé, tel perborate de sodium ou percarbonate de sodium, ayant pour effet d'améliorer l'élimination de nombreuses taches et de redonner au linge sa blancheur initiale grâce à son effet de blanchissage. De même, l'industrie textile utilise généralement des bains comportant un composé peroxydé, tel peroxyde d'hydrogène ou perborate de sodium pour le blanchiment des textiles écrus.

Pour obtenir un effet maximum de blanchiment ou de blanchissage, il est nécessaire de bien stabiliser le composé peroxydé. Cet effet stabilisant peut être obtenu par l'addition, au bain de lavage, de silicate de magnésium qui ralentit la vitesse de décomposition du composé peroxydé. Le silicate de magnésium permet de conserver dans le bain de blanchiment le maximum d'oxygène actif au-delà d'une température de l'ordre de 60°C, à partir de laquelle le composé peroxydé atteindra sa pleine efficacité.

Le silicate de magnésium est additionné à la lessive soit préformé, soit formé "in situ" à partir de silicate de sodium et d'un sel de magnésium. Le procédé de formation "in situ" donne généralement un toucher rêche, provoque des réserves en teinture par suite du manque d'hydrophilité, et cause des dépôts dans les appareils de blanchiment ou de blanchissage pouvant entraîner l'usure mécanique des fibres textiles blanchies.

Selon le brevet américain 3.860.391, de la Société Benkiser-Knapsak, il a été proposé un procédé de blanchiment de fibres textiles dans un bain sans silicate, dont le pH est ajusté entre 9 et 12, dans lequel on additionne un agent stabilisant consistant en un mélange d'un composé hydroxyaliphatique contenant 2 à 6 atomes de carbone et d'un acide phosphonique choisi parmi le groupe consistant en un amino acide alkylène phosphonique, un acide hydroxycane phosphonique, un sel soluble de ces acides et des mélanges de ceux-ci; le composé peroxydé étant le peroxyde d'hydrogène.

Le brevet français 2.396.114, au nom de la Société dite Manufacture de produits chimiques Protex, a proposé des compositions destinées à la stabilisation des bains de peroxyde d'hydrogène,

constituées, sous une forme concentrée, par des formulations liquides et stables composées de silicate de sodium et d'un complexe de magnésium ; le dit complexe de magnésium étant formé à partir d'acides phosphoniques.

5 Le brevet français 2.420.593, au nom de Kao Soap, qui a pour objet des compositions de blanchiment qui n'altèrent pas la couleur des textiles traités, propose d'ajouter notamment au percarbonate de sodium ou au produit d'addition d'éthane -1,1,2,2 tétracarboxylate tétrasodique et de H_2O_2 , au moins un composé organoacétique et organo-
10 phosphonique.

D'autre part, le brevet français 2.140.213 au nom de Monsanto, concerne un agent de stabilisation pour réduire la décomposition d'un composé peroxydé contenu dans une solution aqueuse alcaline. Cet agent est formé par une combinaison de l'acide 1 - hydroxyéthylidène -1,1,
15 diphosphonique, dit HEDP, l'acide nitrilotriacétique, dit NTA, et des sels solubles dans l'eau et un sel soluble dans l'eau tel le sulfate de magnésium.

Et le brevet français 1.420.462, au nom de la demanderesse est relatif à un procédé de stabilisation de composés peroxydés par le
20 silicate de magnésium, lors de leur emploi dans le blanchiment et le blanchissage des fibres et des tissus textiles, selon lequel le silicate de magnésium est utilisé préformé à l'état colloïdal. Selon un mode de mise en oeuvre du procédé, le silicate de magnésium préformé à l'état colloïdal est utilisé en association avec de petites quantités
25 de sel dimagnésien de l'acide éthylènediaminotétracétique.

Or, il a été trouvé qu'en présence de silicate de magnésium colloïdal, l'association d'un séquestrant organoacétique et d'un sé-
questrant organophosphonique, utilisés en petite quantité, possède un effet de synergie sur la stabilité du bain de blanchiment ou de blan-
30 chissage ; la diminution de la dégradation du degré de polymérisation de la fibre textile restant par ailleurs satisfaisante.

Cet effet de synergie est particulièrement marqué lorsque le bain de blanchiment ou de blanchissage contient à la fois des traces de cuivre et de fer.

35 Selon l'invention, on propose des compositions stabilisantes à base de silicate de magnésium colloïdal, pour produits peroxydés, tels perborate de sodium, percarbonate de sodium, peroxyde d'hydrogène etc, destinées à la stabilisation des bains de blanchissage préparés au moyen de lessives ménagères ou de bains de blanchiment de l'industrie

textile. Ces compositions contiennent un silicate de magnésium colloïdal associé à une faible teneur d'un séquestrant du type organoacétique et à une faible teneur d'un séquestrant du type organophosphonique.

- 5 On obtient des résultats intéressants avec une association stabilisante contenant 1 à 15 % en poids de séquestrant du type organophosphonique et 1 à 20 % en poids de séquestrant du type organoacétique : en particulier des teneurs de 2 à 6 % en poids de séquestrant du type organophosphonique et 1,5 à 8 % en poids de séquestrant du type organoacétique.

- 10 Le séquestrant organophosphonique sous forme acide ou de sel soluble dans l'eau est un dérivé des acides amino (alcane inférieur) phosphoniques tel le diéthylènetriamine-pentaméthylène phosphonique (DTPMP). Le séquestrant organoacétique est un dérivé des acides amino (alcane inférieur) acétiques tel l'acide diéthylènetriaminepentaacétique (DTPA).

- 20 Des essais ont montré qu'il existe une relation entre la conservation voire l'amélioration du degré de polymérisation (DP) d'un textile et la stabilisation du composé peroxydé, caractérisée par le pourcentage d'oxygène actif résiduel.

- Des essais comparatifs conduits dans des conditions identiques ont montré l'efficacité supérieure de la composition stabilisante selon l'invention et l'effet de synergie de la nouvelle association par rapport au silicate de magnésium colloïdal employé seul, aux associations binaires du silicate de magnésium colloïdal avec le DTPA d'une part, et le DTPMP d'autre part, et à l'association ternaire selon le brevet français 2.140.213.

	DP	Gain
sans stabilisant	1000	
silicate de Mg seul	1040	40
30 [silicate de Mg	1180	180
[+ DTPA	..	
[silicate de Mg	980	NUL
[+ DTPMP		
35 [silicate de Mg	1300	300
[DTPA + DTPMP		
[sulfate de Mg	920	NUL
[+ NTA + HEDP		

On constate que la composition stabilisante selon l'invention permet d'obtenir un gain très substantiel du degré de polymérisation, alors que l'association proposée dans le brevet français 2.140.213 ne procure aucune amélioration de la protection de la cellulose.

De plus, on a observé que le remplacement de sulfate de magnésium par du silicate de magnésium en association avec les séquestrants NTA + HEDP proposés dans le brevet ci-dessus référencé, constitue également une association inefficace vis à vis de la protection de la cellulose.

Il est donné ci-après des exemples qui illustrent l'invention à titre non limitatif.

EXEMPLE 1

Des compositions à base de silicate de magnésium colloïdal ont été préparées avec des doses variables de DTPA et de DTFMP. Les doses de DTPA et de DTFMP sont données en pourcentage en poids de produit pur.

Le tableau 1 ci-dessous indique les proportions en pourcent des différentes compositions réalisées.

TABLERAU 1

	<u>Composition stabilisante</u>		
	<u>N°</u>	<u>DTPA %</u>	<u>DTFMP %</u>
	1	0	0
	2	7,5	0
	3	20	0
	4	0	4,8
	5	0	10,7
	6	7	4,4
	7	6,6	10
	8	19,2	3,8
	9	18,2	8,8

La composition N°1 ne comprend ni DTPA ni DTFMP : il s'agit d'une composition témoin qui sert de référence pour mesurer l'efficacité des autres compositions.

Ces compositions stabilisantes ont été essayées dans un bain lessiviel de formulation suivante :

- Lessive du commerce
(sans peroxyde) : 5 g/l
- Perborate de sodium
tétrahydraté : 3 g/l
- 5 - Composition stabilisante : 0,2 g/l
- Fe (sel soluble) : 1,5 ppm
- Cu (sel soluble) : 1,5 ppm

Le bain lessiviel est maintenu à 90°C pendant 1 heure; on procède ensuite au dosage de la quantité d'oxygène actif (OA) résiduel rapport à la quantité d'oxygène actif contenu initialement dans le bain.

Le rapport OA résiduel en pourcent définit en quelque sorte
OA initial

le pouvoir stabilisant de la composition.

15 D'autre part, pour mieux mettre en évidence les avantages des compositions nouvelles, le gain d'OA résiduel, apporté par les dites compositions, est défini comme la différence du pouvoir stabilisant d'une de ces dites compositions moins le pouvoir stabilisant de la composition témoin n°1.

20 Le gain d'OA résiduel est exprimé en pourcent, par la formule suivante :

$$\text{Gain d'OA résiduel \%} = \text{Pouvoir stabilisant \%} - \text{Pouvoir stabilisant \%}$$

(composition stabi- (composition N°1)
sante)

25 EXEMPLE 2

Le tableau 2 indique le pouvoir stabilisant et le gain d'OA résiduel des différentes compositions stabilisantes.

TABLEAU 2

<u>Composition stabilisante</u>	<u>Pouvoir stabilisant</u>	<u>Gain d'OA</u>
<u>N°</u>		
1 (témoin)	4 %	
2	24 %	20 %
3	43 %	39 %
4	15 %	11 %
35 5	57 %	53 %
6	57 %	53 %
7	75 %	71 %
8	57 %	53 %
9	82 %	78 %

Les résultats du tableau 2 montrent que le pouvoir stabilisant et le gain d'OA n'augmentent pas d'une manière continue en fonction de l'augmentation du DTPA et du DTPMP dans la composition.

On remarque par exemple que les compositions N°5, 6 et 8 ont le même pouvoir stabilisant et le même gain d'OA alors que la somme des pourcentages de DTPA et DTPMP sont respectivement de 10,7 %, 11,4 % et 23 %.

EXEMPLE 3

L'effet de synergie entre les deux séquestrants est particulièrement marqué pour la composition N°6; il est illustré par le tableau 3.

TABLERAU 3

Composition	DTPA	DTPMP	Pouvoir stabilisant	Gain d'OA
N°	%	%		
2	7,5	0	24 %	20 %
4	0	4,8	15 %	11 %
(2 + 4) ?	7,5	4,8	39 %	31 %
6	7	4,4	57 %	53 %

Le tableau 3 montre que la somme des résultats des compositions N°2 et 4 correspondant à la composition hypothétique (2 + 4) ? sont nettement inférieures en tant que pouvoir stabilisant et gain d'OA, aux résultats de la composition N°6 qui contient réellement des pourcentages de DTPA et DTPMP légèrement inférieurs aux pourcentages de DTPA et DTPMP de la composition hypothétique (2 + 4) ?

La synergie du DTPA et du DTPMP à des teneurs relativement faibles est particulièrement avantageuse sur le plan économique car le DTPMP est nettement plus cher que le DTPA.

La composition N°6 qui ne contient que 4,4 % de DTPMP a le même pouvoir stabilisant et le même gain d'OA que la composition N°5, par exemple qui contient 10,7 % de DTPMP.

EXEMPLE 4

Si l'on considère la dégradation de la fibre textile au cours des lavages successifs et plus particulièrement la diminution du degré de polymérisation (D.P.) de la cellulose du coton, on ne retrouve pas un effet de synergie aussi net mais les résultats montrent cependant que l'association du DTPA et du DTPMP, à faibles teneurs et dans des proportions bien déterminées, procurent des résultats satisfaisants.

Les essais concernant la diminution du DP de la cellulose du coton ont été réalisés selon le protocole expérimental suivant :

On soumet des pièces de tissu à une succession de 10 lavages à 90°C pendant 40 minutes dans un appareil Terg-o-tometer, le bain lessiviel a la composition suivante :

- lessive du commerce : 5 g/l
- 5 (sans peroxyde)
- Perborate de sodium tétrahydraté : 3 g/l
- Composition stabilisante : 0,2 g/l
- Fe (sel soluble) : 1,5 ppm
- 10 - Cu (sel soluble) : 1,5 ppm

Les pièces testées sont en tissu EMPA 301 : il s'agit d'un tissu de référence, en coton, utilisé dans l'industrie textile et du blanchiment ; ce tissu est fourni par le Laboratoire Fédéral d'Essais des Matériaux de l'Institut de Recherches de St Gall en SUISSE.

- 15 D'autre part, le degré de polymérisation de la cellulose est déterminé selon la méthode décrite dans la norme AFNOR T 12005. Le DP du tissu EMPA 301 était, au départ, avant les lavages, de 1850.

Les résultats de cette expérimentation sont rassemblés dans le tableau 4

20

TABEAU 4

<u>Composition N°</u>	<u>D.P. après 10 lavages</u>	<u>D.P. résiduel en %</u>
Sans stabilisant	670	36,2
1	700	37,8
2	960	52,0
25 3	1 010	54,6
4	800	43,2
5	1 120	60,5
6	1 140	61,6
7	1 350	73,0
30 8	1 180	63,8
9	1 360	73,5

- 35 Les résultats du tableau 4 montrent que le DP résiduel dépend généralement de la quantité globale de séquestrant DTPA et DTPMP présente dans la composition. Le DTPMP a un effet plus accentué que le DTPA sur la conservation du DP.

L'effet de synergie est moins marqué bien que la composition N°6, par exemple, donne un DP résiduel de 61,6 %, donc nettement supérieur au DP résiduel donné par la composition N°2 (52%) et la composition N°4 (43,2 %).

EXEMPLE 5 (comparatif)

On a recherché à comparer l'efficacité de diverses compositions stabilisantes pour les produits peroxydés, notamment lors de leur emploi dans le blanchiment et le blanchissage des fibres et tissus textiles.

Selon l'exemple 5, tableau 3 (6), du brevet français 2140.213 on utilise une solution stabilisante à 36,1 % de 1 mole de NTA 0,47 mole de magnésium (provenant d'un sel soluble le sulfate de magnésium et 0,3 mole de HEDP. Soit une solution qui contient en poids 29 % de NTA à 90%, 15,8 % de $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$ et 14,1 % de HEDP à 60 %.

Selon la présente invention la composition stabilisante est constituée par 78 % de silicate de magnésium colloïdal, 14,5 % de DTPA en solution 40 % (sel de sodium) et 7,5 % de DTPMP en solution à 50 %.

Pour vérifier l'efficacité des différentes compositions stabilisantes, on a réalisé des successions de lavages de tissus EMPA 301 en présence de fer et de cuivre.

Sur appareil "Terg-O-tometer", on soumet les pièces de tissu à une succession de lavages à 90°C, pendant 40 minutes, y compris le temps de montée en température (environ 30 minutes), dans un bain lessiviel de composition suivante :

Qualité de l'eau	:	eau distillée
- Lessive du commerce		
sans peroxyde	:	5g/l
- Perborate de sodium		
tétrahydraté	:	3g/l
- Fer (sulfate de fer)	:	1,5 ppm
- Cuivre (sulfate de cuivre):	:	1,5 ppm
- Tissu	:	28 g pour 1 litre de bain

La dégradation de la cellulose a été évaluée par détermination du degré de polymérisation DP après une succession de 5 lavages en présence de chaque composition stabilisante.

L'exemple cité dans le brevet français 2.140.213 fait état d'une dose de 2g/l de composition stabilisante dans un bain contenant 22g de H_2O_2 à 35 % par litre.

Il n'a été appliqué que 0,2 g/l de la dite composition stabilisante comparativement à la même quantité pour la présente invention en raison d'une teneur en oxygène actif beaucoup plus faible soit 300 mg/l au lieu de 3600 mg/l dans l'art antérieur.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 5

TABLERAU 5

5	Essais n°	Composition						OA % résiduel	DP
		Silicate Mg mg/l	DTPA 40% mg/l	DTPMP 50% mg/l	NTA 90% mg/l	HEDP 60% mg/l	MgSO ₄ 7H ₂ O mg/l		
10	1	—	—	—	—	—	—	0	1 000
	2	200	—	—	—	—	—	0	1 040
	3	200	37,5	—	—	—	—	35	1 180
	4	200	—	19	—	—	—	8	980
	5	200	37,5	19	—	—	—	45	1 300
15	6	200	—	—	17	—	—	11	990
	7	200	—	—	—	16	—	1	1 040
	8	200	—	—	17	16	—	5	1 010
	9	200	—	19	17	—	—	26	1 110
	10	200	37,5	—	—	16	—	33	1 140
20	11	—	—	—	58	28	32	10	920

DP = degré de polymérisation OA % oxygène actif résiduel

La lecture des résultats figurant dans ce tableau démontre l'effet de synergie de l'association de la composition de l'essai n°5, selon l'invention : silicate de magnésium colloïdal + DTPA + DTPMP, alors qu'aucune amélioration de la protection de la cellulose n'est obtenue dans les essais n°8 et 11 : respectivement relatifs aux associations silicate de magnésium colloïdal + NTA + HEDP et sulfate de magnésium + NTA + HEDP.

De plus on constate que dans les conditions de l'essai 5, le perborate de sodium est mieux stabilisé que dans les autres essais. Dans l'essai 5 la quantité d'oxygène actif résiduel est de 45 %, alors qu'elle n'est que de 5 et 10 % dans les essais n° 8 et 11.

REVENDICATIONS

1- Composition stabilisante à base de silicate de magnésium colloïdal pour produits peroxydés, caractérisée en ce qu'elle contient du silicate de magnésium colloïdal associé à l'acide diéthylènetriaminepentaacétique et à l'acide diéthylènetriaminepentaméthylène phosphonique.

2- Composition stabilisante selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'acide diéthylènetriaminepentaacétique est présent dans l'association à raison de 1 à 20 % en poids et l'acide diéthylène - triaminepentaméthylène phosphonique à raison de 1 à 15 % en poids.

3- Composition stabilisante selon la revendication 1, caractérisée en ce que la composition contient 1,5 à 8 % en poids d'acide diéthylènetriaminepentaacétique et 2 à 6 % en poids d'acide diéthylènetriaminepentaméthylène phosphonique.

4- Application de la composition stabilisante selon une quelconque des revendications 1 à 3 aux lessives ménagères et industrielles.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0051509

Numéro de la demande

EP 81 40 1577

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	
D,A	<u>FR - A - 2 420 593</u> (KAO SOAP)		
D,A	<u>FR - A - 2 140 213</u> (MONSANTO)		C 11 D 3/395 D 06 L 3/02
A	<u>FR - A - 2 453 212</u> (UNILEVER)		
D,A	<u>FR - A - 2 396 114</u> (PROTEX)		

			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 3)
			C 11 D 3/39 3/395 D 06 L 3/02
			CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES
			X: particulièrement pertinent à lui seul Y: particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A: arrière-plan technologique O: divulgation non-écrite P: document intercalaire T: théorie ou principe à la base de l'invention E: document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D: cité dans la demande L: cité pour d'autres raisons
<input checked="" type="checkbox"/> Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			&: membre de la même famille, document correspondant
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 4-02-1982	Examineur GOLLER