

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑳ Numéro de dépôt: 82400410.5

⑤① Int. Cl.³: **C 11 D 3/395**

㉔ Date de dépôt: 09.03.82

③① Priorité: 09.04.81 FR 8107107

④③ Date de publication de la demande:
27.10.82 Bulletin 82/43

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 Composition activante pour le blanchiment au moyen de produits peroxydes.

⑤⑦ Composition activante, pour le blanchiment des textiles
au moyen de produits peroxydés, contenant un activateur du
type cyanamide et dérivés.

Selon l'invention la composition contient en outre un
mélange protecteur ternaire comprenant un silicate de
magnésium précipité à l'état de poudre finement divisée, un
séquestrant du type acétique, de préférence organoacétique,
et un séquestrant du type phosphonique, de préférence
organophosphonique.

La composition trouve son application dans l'activation
du blanchiment à température modérée avec protection des
fibres textiles, des lessives ménagères à température modé-
rée (30 à 60°C) ou toutes températures (jusqu'à 90°C).

EP 0 063 503 A1

La présente invention concerne une composition activante pour le blanchiment à température modérée, notamment destinée à des détergents et détersifs contenant, en tant qu'agent de blanchiment, des produits peroxydés aptes à libérer de l'oxygène actif.

5 Les agents de blanchiment générateurs d'oxygène actif liquides tel le peroxyde d'hydrogène ou solides tels les persels comme le perborate de sodium, ne se décomposent à vitesse suffisamment rapide pour être compatibles avec un procédé de blanchiment, qu'à une température supérieure à 60°C.

10 Or les lessives ménagères à température modérée sont un sujet à l'ordre du jour lié au problème d'économie d'énergie. De plus, la mise en oeuvre en machine à laver, d'un procédé de blanchiment efficace à une température inférieure à 60°C, présente un certain nombre d'avantages. Dans le cas des tissus en coton, on constate une
15 moindre dégradation de la cellulose, et en conséquence une diminution de l'usure du linge. On observe un blanchiment amélioré des tissus synthétiques ou des articles textiles traités par un apprêt assurant leur infroissabilité et leur repassage permanent, et qui ne peuvent pas supporter une température supérieure à 60°C. Le blanchiment à
20 température modérée diminue le risque d'attaque des colorants ou de leur transfert d'un tissu sur l'autre. Ce type de blanchiment est également en faveur de la lutte contre la pollution par abaissement de la teneur en polyphosphates des eaux de rejets.

On connaît par le brevet français 2.340.371, un procédé
25 d'activation d'un agent de blanchiment à base de peroxyde, dans lequel on incorpore à un milieu aqueux : (a) un agent de blanchiment à base de peroxyde, (b) de la cyanamide et/ou une cyanamide métallique en quantité propre à activer le peroxyde, et facultativement (c) un composé de métal du groupe II A, et on maintient le milieu aqueux dans
30 un état alcalin, facultativement en y incorporant un tampon, avec la condition que si le constituant (b) est la cyanamide et si le constituant (c) est absent, on maintient le milieu aqueux à un pH supérieur à 7,5.

Toutefois, il a été constaté que le blanchiment en présence
35 d'un activateur du type cyanamide provoque une certaine dépolymérisation des polymères textiles et notamment des fibres cellulosiques.

La dégradation observée est particulièrement accentuée lorsque la température de lavage dépasse 60°C, et surtout lorsqu'elle atteint 90°C ; la température de 90°C est un cas relativement fréquent

lorsqu'il s'agit d'une lessive toutes températures. A 90°C, la dépolymérisation est telle qu'elle entraîne une dégradation susceptible d'accélérer l'usure du linge en coton lors de lavages successifs.

D'autre part, bien que l'enseignement antérieur ait proposé
5 l'éthylènediaminetétraacétiquedimagnésien au titre de constituant (c) de la composition activante, on a remarqué que cet adjuvant, dans les conditions prescrites d'emploi n'a pratiquement pas d'effet sur la dégradation observée des fibres cellulosiques.

Le brevet français 2.140213 propose comme agent de stabilisation
10 sation une combinaison de l'acide 1-hydroxyéthylidène -1,1 - diphosphonique et ses sels solubles dans l'eau, de l'acide nitrilotriacétique et ses sels solubles dans l'eau et d'un sel soluble dans l'eau choisi parmi les sels de magnésium, des sels de calcium. Des essais ont montré que cet agent de stabilisation n'est pas adapté à une protection efficace de la cellulose contre l'agressivité de la cyanamide.
15

On a recherché une composition protectrice permettant de réduire l'agressivité de la cyanamide vis-à-vis des fibres cellulosiques tout en conservant ses performances d'activation des composés peroxydés.

20 Il a été trouvé une composition protectrice qui diminue d'une manière importante l'effet de dégradation des fibres cellulosiques par la cyanamide et ses dérivés, tout en ne limitant en rien l'efficacité du blanchiment obtenu par activation des composés peroxydés par la cyanamide et ses dérivés.

25 Cette composition protectrice qui n'a aucune incidence défavorable sur les résultats de blanchiment, permet de réduire l'agressivité de la cyanamide au niveau de celle de l'éthylènediaminetétraacétyle TAED. Avec la nouvelle composition, l'obtention de résultats de blanchiment et le degré de polymérisation équivalents a été trouvée
30 possible entre le TAED à 0,6 g/litre et la cyanamide calcique CaNCN à 0,2 g/litre.

Etant donné que la cyanamide calcique est un activateur environ trois fois plus actif que l'éthylène diaminetétraacétyle TAED, et que d'autre part, la cyanamide est d'un coût bien moins élevé que le
35 TAED, on perçoit tout l'intérêt économique de la présente composition activante.

La composition activante pour le blanchiment, contient un activateur du type cyanamide et ses dérivés, seul ou en mélange pour activer le blanchiment au moyen de produits peroxydés à température

modérée ; elle contient en outre un mélange protecteur ternaire, à effet de synergie comprenant un silicate de magnésium à l'état de poudre finement divisée, un séquestrant du type acétique, de préférence organoacétique, et un séquestrant du type phosphonique, de préférence organophosphonique.

Il a été constaté que le mélange protecteur ternaire procure la protection la plus efficace bien que la concentration de chaque constituant soit inférieure, soit à chaque constituant utilisé seul, soit aux mélanges binaires de ceux-ci, en conséquence, l'association des trois composants a un effet de synergie nettement marqué.

Les séquestrants acétiques sont le nitrilotriacétique, l'hexaméthylènediaminetétraacétique, l'éthylène diaminetétraacétique et, de préférence le diéthylènetriaminepentaacétique.

Les séquestrants phosphoniques sont le nitrilométhylène-phosphonique, l'éthylènediaminetétraméthylèneposphonique, de préférence le diéthylène triaminopentaméthylèneposphonique.

Les séquestrants acétiques et phosphoniques sont choisis sous forme acide libre ou de sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux.

On a obtenu de très avantageux résultats en utilisant la composition activante constituée par la cyanamide calcique et/ou ses dérivés et le mélange protecteur comprenant le silicate de magnésium précipité à l'état de poudre finement divisée, et sous forme de complexe magnésien, l'acide diéthylènetriaminepentaacétique et l'acide diéthylènetriaminepentaméthylèneposphonique.

Les dérivés de la cyanamide sont la cyanamide de métaux alcalins ou alcalino-terreux, de préférence la cyanamide calcique, la cyanamide de magnésium ou la cyanamide sodique.

La composition activante est destinée à être incorporée dans les lessives notamment les lessives ménagères en poudre pour le lavage du linge et son blanchiment à température modérée.

D'autre part, il est important pour l'efficacité de la composition activante que celle-ci soit dispersée d'une manière homogène dans la lessive en poudre et sous une forme qui permet sa répartition homogène dans le bain lessiviel. En ce qui concerne, par exemple, les composés peu solubles de la cyanamide, notamment la cyanamide calcique, il est avantageux d'utiliser une poudre inférieure à 100 microns.

La poudre de cyanamide calcique finement divisée est homogénéisée au moyen d'un mélangeur classique à poudre, dans la poudre de

silicate de magnésium précipité contenant déjà le séquestrant acétique et le séquestrant phosphonique.

Le séquestrant phosphonique et le séquestrant acétique sont incorporés dans le silicate de magnésium, de préférence au cours du processus de fabrication du silicate de magnésium ; ils peuvent également être incorporés après sa fabrication.

La composition activante comprend un mélange protecteur à base de silicate de magnésium précipité dans lequel on incorpore sous la forme de complexe magnésien de 3 à 30 % de préférence 5 à 15 %, d'un séquestrant de type acétique et de 5 à 50 %, de préférence 8 à 25 % d'un séquestrant de type phosphonique, les proportions étant indiquées en poids par rapport au silicate de magnésium.

Il a été trouvé avantageux que la composition activante contienne de 20 à 150 %, de préférence 30 à 100 % en poids, d'actif du type cyanamide et dérivés par rapport au mélange protecteur représentant 100 %.

Il a été obtenu de très bons résultats en utilisant la composition activante à une concentration dans le bain lessiviel comprise entre 0,2 et 1 gramme par litre, de préférence entre 0,4 et 0,8 g par litre.

Il est donné ci-après des exemples non limitatifs qui illustrent les résultats et avantages de l'invention.

Définitions et caractéristiques des produits mis en oeuvre dans les divers essais :

- 25 - CaNCN : cyanamide calcique blanche à 96 % de pureté, de granulométrie inférieure à 100 microns ;
- SiO_3M_g : Silicate de magnésium précipité ayant une surface spécifique de 250 m²/g environ ;
- TAED : Ethylène diaminetétraacétyle ;
- 30 - Produit vendu sous la marque commerciale "Dequest 2060" : acide diéthylènetriaminepentaméthylèneposphonique ;
- Produit vendu sous la marque commerciale "Versenex 80" : sel de sodium de l'acide diéthylènetriamine pentaacétique, en solution à 40 % de produit actif, DTPA ;
- 35 - Produit vendu sous la marque commerciale "Versène 100" : sel de sodium de l'acide éthylènediaminetétraacétique en solution à 40 % de produit actif ;
- EDTA (Mg) : sel de magnésium de l'acide éthylènediaminetétraacétique, à 70 % de produit actif ;

- Produit vendu sous la marque "Dequest 2010" acide hydroxyéthylidène diphosphonique ;
- DTPMP : acide diéthylène triamine pentaméthylène phosphonique.

Exemple 1

- 5 Essais de blanchiment sans composition protectrice.
- On prépare un bain lessiviel à partir d'eau de ville à laquelle on ajoute une lessive ECE, du perborate de sodium et un activateur. La lessive ECE a la composition suivante en pourcentage en poids :

	Alkyl benzène sulfonate de sodium linéaire	8,0
10	Alcool de suif éthoxylé	2,9
	Savon de sodium	3,5
	Tripolyphosphate de sodium	43,8
	Silicate de sodium	7,5
	Silicate de magnésium	1,9
15	Carboxyméthylcellulose	1,2
	Ethylènediaminetétraacétate de Sodium	0,2
	Sulfate de Sodium	21,2
	Eau	9,8

- On utilise un appareil Terg-O-Tometer contenant 1 litre de
- 20 bain lessiviel, dans lequel on place :
- 2 échantillons de 10 x 10 cm salis de vin;
 - 2 échantillons de 10 x 10 cm salis de thé;
 - 2 échantillons de 10 x 10 cm salis de café.

- Les échantillons pour l'étude de la dégradation de la cellulose ont été prélevés dans un tissu en coton, de référence EMPA 301 utilisé dans l'industrie textile et du blanchiment fourni par le Laboratoire Fédéral d'Essais des Matériaux de l'Institut de Recherches de St GALL en SUISSE, dont le degré de polymérisation (DP) initial est de 2 000.

- 30 On effectue six essais de lavage, pendant une durée de 40 minutes, y compris la montée en température, l'agitation étant réglée à 60 tours par minute. Les conditions de lavage et les résultats sont rassemblés dans le tableau 1 ci-après ; le degré de polymérisation est déterminé après cinq lavages successifs à 90°C.

TABLEAU 1

ESSAI N°	Lessive ECE g/l	Perborate de Na g/l	Activateur g/l	Blanchiment à 30°C			Blanchiment à 60°C			DP 90°C
				pH final	% OA résiduel	% enlèvement taches	pH final	% OA résiduel	% enlèvement taches	
1	9	0	0	9,6		15	9,6		17	2 000
2	9	1,5	0	9,7	100	40	9,7	100	62	1 990
3	9	1,5	TAED 0,3	9,5	80	54	9,3	67	73	1 930
4	9	1,5	TAED 0,6	9,3	50	59	9,2	28	75	1 900
5	9	1,5	CaNcN 0,2	10,1	74	58	10,0	58	78	1 600
6	9	1,5	CaNcN 0,3	10,3	57	61	10,1	34	79	1 400

De la lecture de ce tableau, il résulte qu'après une succession de cinq lavages à 90°C avec la lessive ECE seule, on n'observe aucune diminution du degré de polymérisation du tissu. Après la même succession de lavages en présence de 1,5 g de perborate de Sodium, la dépolymérisation est pratiquement inexistante. On observe, d'autre part, que le TAED (éthylènediaminetétracétyl) a un effet de dépolymérisation très faible. Par contre, la cyanamide calcique (CaNCN) a un effet très marqué, puisque le degré de polymérisation n'est plus que de 1400 lorsque la concentration en CaNCN est de 0,3 g/l. On observe par ailleurs que la cyanamide calcique à 0,2 g/l donne un pourcentage d'enlèvement des taches à peu près équivalent à celui du TAED à 0,6 g/l ; ce qui semblerait signifier, en première approximation que la cyanamide calcique a un pouvoir d'activation à 30 et 60°C environ trois fois supérieur à celui du TAED.

15 Exemple 2

On effectue une série de 13 essais de blanchiment mis en oeuvre avec des produits ou des compositions protectrices dans les mêmes conditions que l'essai n°6 du tableau 1, c'est-à-dire avec 0,3 g/l de cyanamide.

20 Les résultats de ces treize essais sont consignés dans le tableau 2 ci-dessous ; le degré de polymérisation du coton est déterminé après cinq lavages successifs à 90°C.

TABEAU 2

	ESSAI N°	PROTECTEUR	g/l	D.P.
25	6	sans	0	1 400
	7	SiO ₃ Mg	0,30	1 530
	8	"VERSENEX 80"	0,06	1 520
	9	EDTA (Mg)	0,06	1 450
	10	EDTA (Mg)	0,09	1 480
30	11	"VERSENE 100"	0,06	1 480
	12	"VERSENE 100"	0,09	1 520
	13	"DEQUEST 2060"	0,06	1 670
	14	"DEQUEST 2060"	0,09	1 700
	15	SiO ₃ Mg	0,30	1 600
35		"VERSENEX 80"	0,06	
	16	SiO ₃ Mg	0,30	1 700
		"DEQUEST 2060"	0,06	
	17	"DEQUEST 2060"	0,06	1 740
		"VERSENEX 80"	0,06	

TABLEAU 2 (suite)

ESSAI N°	PROTECTEUR	g/l	D.P.
18	SiO ₃ Mg	0,25	
	"VERSENEX 80"	0,02	1 760
	"DEQUEST 2060"	0,03	

Les résultats comparés de ce tableau montrent que le silicate de magnésium exerce un effet protecteur sensible, à peu près équivalent à celui du sel de sodium de l'acide diéthylènetriamine-pentaacétique, ("Versenex 80") et du sel de Sodium de l'acide éthylènediaminetétraacétique ("Versène100") à 0,09g/l. Le mélange silicate de magnésium + sel de sodium de l'acide diéthylènetriaminepentaacétique (essai 15) a un effet un peu plus marqué ; toutefois l'effet protecteur de l'acide diéthylènetriaminepentaméthylènegphosphonique ("Dequest 2060") est encore supérieur à celui du mélange SiO₃Mg + "Versenex 80" de l'essai 15 ; et l'effet protecteur du mélange silicate de magnésium + acide diéthylènetriaminepentaméthylènegphosphonique ("Dequest 2060") est nettement renforcé.

Enfin, on constate que le mélange ternaire silicate de magnésium + sel de sodium de l'acide diéthylènetriaminepentaacétique + acide diéthylènetriaminepentaméthylènegphosphonique procure la protection la plus efficace bien que la concentration de chaque constituant soit inférieure, soit à chaque constituant utilisé seul, soit aux mélanges binaires. En conséquence, il apparaît que l'association des trois composants a un effet de synergie nettement marqué.

Exemple 3

On effectue neuf essais de blanchiment avec des agents protecteurs ou des compositions protectrices dans les conditions identiques à celles de l'essai n°5 du tableau 1 avec 0,2 g/l de cyanamide calcique.

Les résultats de ces essais sont consignés dans le tableau ci-après, le degré de polymérisation est déterminé après cinq lavages successifs à 90°C.

TABLEAU 3

ESSAI N°	PROTECTEUR	g/l	D.P.
5	sans	0	1 600
19	SiO ₃ Mg	0,30	1 700
20	"DEQUEST 2060"	0,04	1 730
21	"DEQUEST 2060"	0,08	1 780
22	"DEQUEST 2060"	0,12	1 800

TABLEAU 3 (suite)

	ESSAI N°	PROTECTEUR	g/l	D.P.
	23	"VERSENE 100"	0,08	1 650
	24	EDTA (Mg)	0,05	1 660
5	25	[SiO ₃ Mg	0,4	1 760
		"VERSENEX 80"	0,04	
	26	[SiO ₃ Mg	0,4	1 840
		"DEQUEST 2060"	0,04	
10	27	[SiO ₃ Mg	0,30	
		"VERSENEX 80"	0,03	1 900
		"DEQUEST 2060"	0,04	

On remarque que le silicate de magnésium exerce un effet protecteur supérieur à celui du sel de sodium de l'acide éthylène-diaminetétraacétique ("Versène 100") et du sel de magnésium de l'acide éthylènediaminetétraacétique. D'autre part, l'acide diéthylène-triaminepentaméthylènegphosphonique ("Dequest 2060") a une action protectrice peu supérieure à celle du silicate de magnésium lorsqu'il est utilisé à 0,04 g/l. L'effet protecteur du mélange binaire silicate de magnésium + sel de sodium de l'acide diéthylènetriaminepentaacétique ("Versenex 80") est légèrement supérieur à celui du silicate de magnésium seul (essai 25). L'essai 26, montre que le pouvoir protecteur du silicate de magnésium est nettement renforcé par l'addition d'acide diéthylènetriaminepentaméthylènegphosphonique.

Cependant, l'essai 27, révèle encore une fois que le mélange ternaire silicate de magnésium + acide diéthylènetriaminepentaacétique (Na) + acide diéthylènetriaminepentaméthylènegphosphonique, a le meilleur effet protecteur bien que chaque composant soit utilisé à une concentration égale ou inférieure à celle des essais dans lesquels il est utilisé seul ou en mélange binaire.

D'autre part, on remarque que le degré de polymérisation du coton traité en présence du mélange ternaire (1900) est identique à celui dans l'essai n°4 du tableau 1 avec 0,6 g/l d'éthylènediaminetétracétyl (TAED). Ceci montre qu'avec la composition ternaire à effet de synergie, il est possible d'obtenir des résultats de blanchiment et de degré de polymérisation équivalents entre le TAED à 0,6 g/l et la cyanamide à 0,2 g/l.

Exemple comparatif 4 :

Mise en évidence de l'effet protecteur d'un mélange protecteur ternaire selon l'invention comparativement à la combinaison

décrite dans le brevet français 2.140.213.

Ce brevet cite une composition stabilisante constituée par une solution à 36,1 % de 1 mole d'acide nitrilotriacétique (NTA), 0,47 mole de sel de magnésium, provenant d'un sel soluble par exemple sulfate de magnésium et 0,3 mole d'acide 1-hydroxyéthylidène-1,1-diphosphonique (HEDP).

Cette composition appliquée à l'invention et préparée sous forme de solution contient :

29 % NTA à 90 % (acide NTA)
15,8 % $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
14,1 % HEDP à 60 % (Dequest 210)

La composition selon l'invention dans le cas de cet essai comparatif est la suivante :

84,7 % Silicate de magnésium
6,8 % DTPA (sel de sodium de l'acide diéthylène triamine pentaacétique expression 100 %)
8,5 % DTPMP (acide diéthylène triamine pentaméthylène phosphonique).

Afin d'évaluer l'efficacité de protection de la cellulose apportée par chacun de ces stabilisants, des successions de lavages ont été effectuées en appareil AHIBA d'une part et en appareil Terg-0-Tometer d'autre part.

La dégradation de la cellulose a été déterminée sur du tissu EMPA 301, tissu de référence fourni par le Laboratoire Fédéral d'Essais des Matériaux et Institut de Recherches de St GALL en SUISSE. Le degré de polymérisation (DP) initial de ce tissu était de 2400.

Essai A : On a effectué des successions de 15 lavages en appareil AHIBA de 15 g de tissu EMPA 301 dans 600 ml de bain de lavage dont les compositions sont mentionnées dans le tableau 4 ci-après. La durée totale de chaque lavage est de 40 mn, dont 30 mn pour monter de 25 à 90°C, et 10 mn à la température de 90°C. Les échantillons sont rincés dans les conditions habituelles entre chaque lavage.

Les résultats obtenus montrent que les composants contenus dans la lessive d'une manière habituelle ne sont pas suffisamment efficaces pour éviter une dégradation importante de la cellulose. Il est donc indispensable d'accompagner l'addition d'activateur à la cyanamide calcique d'un protecteur de la cellulose.

TABLEAU 4

Compositions des bains								D.P. après 15 lavages
Lessive ECE g/l	Perborate g/l	Cyanamide calcique g/l	Silicate de Mg g/l	DTPA 40 % g/l	DTPMP 60 % g/l	Protecteur invention g/l	Protecteur art antérieur g/l	
Essai 1	9	1,5						2110
2	9	1,5						1440
3	9	1,5	0,3	0,06				1530
4	9	1,5	0,3					1530
5	9	1,5	0,3	-	0,06	0,2		1810
6	9	1,5	0,2			0,4		1820
7	9	1,5	0,2					1870
8	9	1,5	0,2		0,06			1710
9	9	1,5	0,2				0,2	1530
10	9	1,5	0,2				0,4	1610

La comparaison des degrés de polymérisation entre les résultats obtenus dans l'essai A₂ en présence de cyanamide et dans les essais A₆ et A₇ en présence du mélange protecteur selon l'invention et des essais A₉ et A₁₀ selon le brevet français 2.140.213, montre la supériorité de l'efficacité de la protection du nouveau mélange protecteur.

TABLEAU 5

	Mélange protecteur	Δ D.P. après 15 lavages
Essai A ₆	0,2 g/l	380
A ₇	0,4 g/l	430
Essai A ₉	0,2 g/l	90
A ₁₀	0,4 g/l	170

Essai B

Des successions de 10 lavages en appareil Terg-O-Tometer ont été effectués avec une lessive ne contenant pas de silicate de magnésium. On a utilisé 15 g de tissu EMPA 301 dans 1 litre de bain de lavage dont les compositions sont mentionnées dans le tableau 6. Comme précédemment, la durée totale de chaque lavage a été de 40 minutes, dont 30 minutes pour monter de 25 à 90°C et 10 minutes à 90°C.

TABLEAU 6

	Compositions des bains					D.P. après 10 lavages
	Essai	Lessive sans silicate Mg g/l	Perborate g/l	cyanamide calcique g/l	Protecteur invention g/l	Protecteur art antérieur g/l
25	B ₁	9	1,5			1920
	B ₂	9	1,5	0,2		1120
	B ₃	9	1,5	0,2	0,2	2120
	B ₄	9	1,5	0,2		0,2
	B ₅	9	1,5	0,2		0,4
30						1350
						1550

Ces résultats confirment l'efficacité du mélange protecteur de l'invention comparativement à celle de l'art antérieur.

Le tableau 7 ci-après montre que le doublement de la dose d'utilisation du mélange protecteur de l'art antérieur ne permet pas de se rapprocher de l'effet du nouveau mélange protecteur. La comparaison est faite entre l'essai B₂ (DP 1120) et les essais B₃ (DP 2120), B₄ et B₅ (1350 et 1550).

TABLEAU 7

5	Mélange protecteur		△ D.P. après 15 lavages
	Essai B ₃	0,2 g/l	1000
	Essai B ₄	0,2 g/l	230
	Essai B ₅	0,4 g/l	430

REVENDICATIONS

1 - Composition activante pour le blanchiment, au moyen de produits peroxydés, contenant un activateur du type cyanamide et dérivés, caractérisée en ce qu'elle contient en outre, un mélange
5 protecteur ternaire comprenant un silicate de magnésium précipité à l'état de poudre finement divisée, un séquestrant du type acétique et un séquestrant du type phosphonique.

2 - Composition activante pour le blanchiment selon la revendication 1, caractérisée en ce que le séquestrant acétique est
10 du type organoacétique et le séquestrant phosphonique est du type organophosphonique.

3 - Composition activante pour le blanchiment selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le séquestrant acétique est le nitrilotriacétique, l'hexaméthylènediaminetétraacétique, l'éthy-
15 lènediaminetétraacétique, le diéthylènetriaminepentaacétique, sous forme acide libre ou de sels de métaux alcalins et alcalino-terreux, le séquestrant phosphonique est le nitrilotriméthylènephosphonique, l'éthylènediaminetétraméthylènephosphonique et le diéthylènetriamino-
pentaméthylènephosphonique sous forme acide libre ou de sels alcalins
20 et alcalino-terreux.

4 - Composition activante pour le blanchiment selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le séquestrant acétique est le diéthylènetriaminepentaacétique sous forme acide libre ou de
sels de métaux alcalins et alcalino-terreux, le séquestrant phospho-
25 nique est le diéthylènetriaminopentaméthylènephosphonique sous forme acide libre ou de sels de métaux alcalins et alcalino-terreux.

5 - Composition activante pour le blanchiment selon une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que les déri-
vés de la cyanamide sont la cyanamide de métaux alcalins et alcalino-
30 terreux, la cyanamide calcique, la cyanamide de magnésium et la cyana-
mide monosodique.

6 - Composition activante pour le blanchiment selon une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce qu'elle con-
tient à titre d'activateur la cyanamide calcique et un mélange protec-
35 teur constitué par du silicate de magnésium précipité à l'état de poudre finement divisée et sous forme de complexe magnésien, l'acide diéthylènetriaminepentaacétique et l'acide diéthylènetriaminepenta-
méthylènephosphonique.

7 - Composition activante pour le blanchiment selon une quelconque des revendications 1 à 6, quand le dérivé de la cyanamide est peu soluble, tel la cyanamide calcique, caractérisée en ce que la granulométrie de la cyanamide calcique est inférieure à 100 microns.

5 8 - Composition activante pour le blanchiment selon une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que le mélange protecteur à base de silicate de magnésium contient sous forme de complexe magnésien de 3 à 30 % d'un séquestrant de type acétique et de 5 à 50 % d'un séquestrant de type phosphonique, les proportions
10 étant indiquées en poids par rapport au silicate de magnésium.

 9 - Composition activante pour le blanchiment selon la revendication 8, caractérisée en ce que le mélange protecteur à base de silicate de magnésium contient en outre sous forme de complexe magnésien de 5 à 15 % d'un séquestrant de type acétique et de 8 à 25 %
15 d'un séquestrant de type phosphonique, les proportions étant indiquées en poids par rapport au silicate de magnésium.

 10 - Composition activante pour le blanchiment selon une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que la composition contient de 20 à 150 % en poids, de préférence 30 à 100 % en
20 poids, d'actif du type cyanamide et dérivés par rapport au mélange protecteur représentant 100 %.

 11 - Composition activante pour le blanchiment selon une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que la concentration de la dite composition dans le bain lessiviel est comprise
25 entre 0,2 et 1 g par litre, de préférence entre 0,4 et 0,8 g par litre.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0063503

Numéro de la demande

EP 82 40 0410

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 3)
A	FR-A-2 420 593 (KAO SOAP)		C 11 D 3/395
D, A	FR-A-2 140 213 (MONSANTO)		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 3)
			D 06 L 3/00
			C 11 D 3/00
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 29-07-1982	Examineur GOLLER P.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	