

12 **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

21 Numéro de dépôt: 82400600.1

51 Int. Cl.³: **C 11 D 3/395**
C 11 D 17/00

22 Date de dépôt: 01.04.82

30 Priorité: 15.04.81 FR 8107544

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: RHONE-POULENC CHIMIE DE BASE
25, quai Paul Doumer
F-92408 Courbevoie(FR)

72 Inventeur: Aouni, Larbi
185, Rue Duguesclin
F-69003 Lyon(FR)

72 Inventeur: Michel, Max
14 bis, Boulevard des Belges
F-69006 Lyon(FR)

74 Mandataire: Dutruc-Rosset, Marie-Claude et al,
RHONE POULENC RECHERCHES Service Brevets Chimie
et Polymères 25, Quai Paul Doumer
F-92408 Courbevoie Cedex(FR)

54 Granules de blanchiment, leur préparation et leur utilisation dans les compositions détergentes et de blanchiment.

57 La présente invention a pour objet de nouveaux granulés de N,N,N',N'-tétraacétyléthylènediamine enrobée, leur préparation et leur emploi en détergence.

Les nouveaux granulés de blanchiment sont caractérisés par le fait qu'ils sont composés au moins de N,N,N',N'-tétraacétyléthylènediamine et d'un agent d'enrobage comprenant au moins un polyphosphate de métal alcalin et un dérivé de cellulose de métal alcalin.

La N,N,N',N'-tétraacétyléthylènediamine contenue dans les granulés de l'invention est protégée efficacement au cours du stockage vis-à-vis des autres constituants de la composition détergente.

EP 0 063 512 A1

GRANULES DE BLANCHIMENT, LEUR PREPARATION ET LEUR
UTILISATION DANS LES COMPOSITIONS DETERGENTES ET DE BLANCHIMENT

5 La présente invention se rapporte à des granulés d'activateur
de blanchiment enrobé, au procédé d'enrobage et de granulation dudit
activateur et à l'emploi des granulés obtenus dans ou avec des
compositions détergentes et de blanchiment. L'invention concerne
également un procédé pour laver et blanchir des matières textiles
au moyen d'un bain de lavage et de blanchiment mettant en oeuvre
10 les granulés de l'invention.

Plus précisément, l'invention a pour objet de nouveaux granulés
de N, N, N', N'-tétraacétyléthylènediamine enrobée, leur préparation
et leur emploi en détergence.

15 Dans l'exposé qui suit de la présente invention, il convient
d'entendre :

- par tétraacétyléthylènediamine : la N, N, N', N'-tétraacétyl-
éthylènediamine ;

20 - par "percomposé", un sel qui libère un peroxyde d'hydrogène
en solution aqueuse, comme il en est par exemple des perborates,
percarbonates, persilicates et perphosphates de métaux alcalins ;

- par "composition détergente", dénommée aussi "lessive" : un
produit solide contenant au moins un tensio-actif organique, au
moins un percomposé et au moins un builder qui est un adjuvant de
détergence dont l'une des fonctions est de séquestrer les ions
25 responsables de la dureté de l'eau ;

- par "matières textiles" : aussi bien les fibres naturelles,
artificielles et/ou synthétiques que les produits manufacturés à
partir de celles-ci.

30 - par "granulométrie" : l'expression de tailles des particules
par leur diamètre moyen. On définit le diamètre moyen comme étant un
diamètre tel que 50 % en poids des particules ont un diamètre supé-
rieur ou inférieur au diamètre moyen.

35 Les compositions détergentes classiques utilisées pour le
lavage des matières textiles comprennent un tensio-actif (anionique,
non-ionique, cationique ou amphotère), un builder et un percomposé
de blanchiment.

Il est bien connu que les percomposés et en particulier les perhydrates libèrent, en milieux aqueux et sous certaines conditions, une quantité d'eau oxygénée qui, grâce à son pouvoir oxydant, permet l'élimination de certaines tâches colorées.

5 Les percomposés utilisés dans les compositions détergentes ne présentent une activité oxydante suffisante qu'à des températures en général supérieures à 60°C.

10 Pour accroître l'effet de blanchiment à basse température de la composition détergente ou de blanchiment, on a préconisé d'ajouter à celle-ci, un activateur organique du percomposé. L'activateur réagit avec l'eau oxygénée libérée par le percomposé, pour former dans le milieu lessiviel, un agent de blanchiment actif à plus basses températures, par exemple entre 20 et 60°C.

15 Parmi les activateurs organiques connus, la tétraacétyléthylènediamine s'est révélée particulièrement efficace. Malheureusement, cet activateur présente des problèmes de stabilité au stockage lorsqu'il est incorporé dans les compositions détergentes. Au contact des autres constituants de la composition détergente, substances alcalines, percomposé, et composés hydratés, l'activateur a tendance à s'hydrolyser et à se perhydrolyser. Cette décomposition
20 partielle entraîne l'apparition d'odeurs piquantes et de coloration ainsi qu'une diminution de son pouvoir de blanchiment.

Pour pallier ces inconvénients, on a cherché à protéger la tétraacétyléthylènediamine à l'aide d'un enrobage qui l'isolerait des autres constituants susceptibles de provoquer sa dégradation.

25 De nombreux impératifs président au choix de l'agent d'enrobage à savoir :

- il doit être solide à la température ambiante et doit donc avoir un point de fusion supérieur à 40°C ;
- il doit être inerte vis-à-vis de l'activateur et des composants habituels des compositions détergentes ;
- il doit être soluble ou dispersable dans le bain de lavage ;
- il doit faciliter le passage en solution de la tétraacétyléthylènediamine et n'apporter aucun retard à sa dissolution ;
- il ne doit pas diminuer les pouvoirs détergents et de blanchiment des bains de lavage ;
- 35 - il est préférable qu'il ait une activité particulière en

détergence et par conséquent, préexiste dans les compositions détergentes ;

- il est préférable qu'il soit bon marché.

En plus de ces différentes conditions auxquelles doit satisfaire l'agent d'enrobage, il est à noter que la nature de l'agent d'enrobage joue sur les caractéristiques des granulés à obtenir. Par conséquent, le choix de l'agent d'enrobage doit aussi tenir compte des qualités exigées des granulés et qui sont les suivantes :

10 - les granulés obtenus doivent libérer les cristaux de la tétraacétyléthylènediamine dès le début du cycle de lavage pour former les ions de l'acide peracétique, le plus rapidement dans le bain lessiviel ;

15 - les granulés doivent être bien liés et avoir des propriétés mécaniques suffisantes pour ne pas être désintégrés prématurément au cours de la fabrication de la composition détergente et de sa manipulation, en particulier, conditionnement et transport ;

20 - enfin les granulés doivent avoir une composition telle que la quantité d'agent d'enrobage introduit dans la composition détergente ne provoque pas un déséquilibre de sa formulation conduisant alors à des effets secondaires non recherchés tels que, par exemple, la redéposition ou un mauvais contrôle des mousses.

Il y a donc, aussi, une difficulté à résoudre au niveau de la composition des granulés à obtenir qui, d'une part implique une quantité minimum d'agent d'enrobage pour ne pas déséquilibrer la composition détergente et d'autre part, une quantité maximum d'agent d'enrobage pour accroître l'effet liant et les propriétés mécaniques et obtenir une protection efficace de la tétraacétyléthylènediamine.

Il y a également, une difficulté à vaincre au niveau de la fabrication des granulés à forte teneur en tétraacétyléthylènediamine. En effet, cette dernière ne présente aucune propriété "d'auto-agglomération", et il est nécessaire de mettre en oeuvre un agent d'enrobage ayant des propriétés liantes et le problème de la granulation de la tétraacétyléthylènediamine sera d'autant plus difficile à résoudre que la quantité d'agent d'enrobage sera faible.

35 Il ressort de tout ce qui précède que le choix de l'agent d'enrobage est délicat afin d'obtenir une bonne protection de la tétraacétyléthylènediamine, au cours du stockage, pour lui conserver au maximum son activité de blanchiment.

On a proposé depuis longtemps d'utiliser différents types d'enrobage de la tétraacétyléthylènediamine. C'est ainsi que le brevet français 2.281.160 décrit à titre de substances d'enrobage, les acides gras à longue chaîne comme les acides myristique, stéarique, les acides gras de suif hydrogénés, des cires acides ou des cires de paraffine oxydées. L'inconvénient de l'emploi de ces substances organiques est l'obtention de granulés d'une manipulation souvent malaisée du fait de la nature physique de la matière liante. De plus, il est noté un retard à la formation des ions de l'acide peracétique.

Par ailleurs, le brevet français 2.109.941 décrit des compositions granulaires contenant de 5 à 50 % en poids de l'activateur de blanchiment qui est le tétraacétylglycolurile et de 95 à 50 % en poids d'une matière d'enrobage comprenant le triphosphate de sodium. La quantité utilisée de l'agent liant étant importante, il n'est pas possible d'obtenir des granulés à forte concentration en activateur.

La présente invention se propose de fournir de nouveaux granulés de tétraacétyléthylènediamine enrobée satisfaisant à toutes les conditions énumérées précédemment et évitant les inconvénients précités.

Il a maintenant été trouvé et c'est ce qui constitue un des objets de la présente invention, de nouveaux granulés de blanchiment caractérisés par le fait qu'ils sont composés au moins :

- de tétraacétyléthylènediamine ;
- d'un agent d'enrobage comprenant au moins un polyphosphate de métal alcalin et un dérivé de cellulose de métal alcalin.

La protection de la tétraacétyléthylènediamine sous la forme des granulés de l'invention, permet de supprimer la dégradation de celle-ci au cours du stockage et n'altère en aucune façon les qualités activatrices de la tétraacétyléthylènediamine sur les percomposés.

De plus, on a constaté de manière inattendue que la vitesse de dissolution de la tétraacétyléthylènediamine granulée et enrobée selon l'invention est supérieure à la vitesse de dissolution de la tétraacétyléthylènediamine seule. L'intérêt pratique de l'invention est donc d'obtenir très rapidement la formation des ions de l'acide peracétique, dans le milieu lessiviel.

Enfin, on note que l'incorporation de la tétraacétyléthylènediamine dans les compositions détergentes est facilitée en raison de la possibilité de réaliser le mélange à sec des granulés de l'invention avec les autres constituants de la composition détergente.

5 Un autre objet de la présente invention est le procédé de préparation desdits granulés de blanchiment caractérisé par le fait que l'on effectue un mélange pulvérulent de la tétraacétyléthylènediamine et du polyphosphate de métal alcalin et que l'on pulvérise sur le lit mobile ainsi formé une solution d'un dérivé de cellulose
10 de métal alcalin.

On mentionnera, dès maintenant, que par "solution" on désigne aussi bien une solution qu'une dispersion du dérivé cellulosique.

On précisera, ci-après, la nature et les caractéristiques des composants intervenant dans les granulés de l'invention.

15 La tétraacétyléthylènediamine à traiter se présente sous forme de particules ayant une granulométrie comprise entre 0,02 et 0,25 mm et de préférence entre 0,05 et 0,15 mm. Il est préférable que la tétraacétyléthylènediamine utilisée présente la granulométrie précitée car si les particules sont trop petites, il y a formation de
20 poussières indésirables et si les particules sont trop grosses, il risque d'y avoir des problèmes à l'agglomération et lors de l'emploi en détergence, la dissolution de la tétraacétyléthylènediamine sera freinée. La granulométrie de la tétraacétyléthylènediamine est
25 déterminée d'une manière courante, par exemple, par tamisage à sec, par sédimentation ou par comptage direct des particules à l'aide d'un compteur COULTER basé sur l'enregistrement de perturbations conductimétriques qui accompagnent le passage des particules à travers un diaphragme de dimension donnée.

Comme agents d'enrobage, on fait appel aux polyphosphates de
30 métaux alcalins, de préférence, aux polyphosphates de sodium. Conviennent à l'invention, le pyrophosphate de sodium, le pyrophosphate acide de sodium et le triphosphate de sodium. Ces sels sont mis en oeuvre, de préférence, sous forme anhydre.

Parmi les polyphosphates de sodium précités, on choisit d'une
35 manière préférentielle, le triphosphate de sodium. On l'utilise sous sa forme commerciale qui contient des impuretés des métaux tels que le fer, le cuivre, le nickel. Généralement, la quantité des ions

métalliques n'excède pas 200 P.P.M. On préfère employer un triphosphate de sodium ayant une teneur réduite en impuretés métalliques, par exemple, comprise entre 20 et 100 P.P.M.

Pour ce qui est de la granulométrie du triphosphate de sodium, déterminée de manière identique à celle de la tétraacétyléthylènediamine, elle se situe entre 0,02 et 0,08 mm, ce qui correspond au triphosphate de sodium d'usage courant en détergence.

Le deuxième composant intervenant dans l'agent d'enrobage est de nature organique puisqu'il s'agit d'un dérivé de la cellulose. A ce titre, on peut citer la carboxyméthylcellulose, la méthylcellulose, ou l'hydroxyéthylcellulose.

Ces dérivés de la cellulose sont mis en oeuvre préférentiellement sous la forme de leur sel de sodium.

La carboxyméthylcellulose de sodium constitue une matière première de choix. Il n'est exigé aucune caractéristique précise de granulométrie puisqu'elle est mise en oeuvre sous la forme d'une solution aqueuse.

On fait appel selon l'invention à la carboxyméthylcellulose de sodium couramment utilisée en détergence. Elle présente un degré de substitution variant de 0,5 à 0,7 : le degré de substitution exprimant le nombre moyen de radicaux carboxyles fixés sur chaque maillon de la chaîne cellulosique. Pour ce qui est de son degré de polymérisation et qui traduit la longueur de la chaîne cellulosique et détermine la viscosité, il sera déterminé de telle sorte que l'on obtienne une solution ayant la viscosité souhaitée que l'on précisera plus loin.

Les différents composants définis ci-dessus interviennent en quantités telles que l'on obtienne des granulés de blanchiment ayant la composition suivante :

- de 55 à 90 % en poids de tétraacétyléthylènediamine ;
- de 10 à 45 % en poids de l'agent d'enrobage.

Le triphosphate de sodium et la carboxyméthylcellulose de sodium étant choisis préférentiellement comme agent d'enrobage, on va définir leurs proportions utilisées, mais il va sans dire que les valeurs données ci-après conviennent également lorsque l'on emploie un autre polyphosphate ou un autre dérivé de la cellulose.

La quantité de carboxyméthylcellulose de sodium mise en oeuvre dans l'agent d'enrobage, exprimée par le rapport pondéral (carboxyméthylcellulose de sodium/tétraacétyléthylènediamine) peut varier dans un intervalle dont les bornes sont fixées de la manière qui suit : la borne inférieure est déterminée de telle sorte que les granulés obtenus possèdent les propriétés de résistance mécanique exigées et la borne supérieure est définie en fonction d'au moins deux paramètres à respecter : à savoir, d'une part, un paramètre d'ordre physico-chimique qui oblige à écarter un excès de carboxyméthylcellulose de sodium qui risquerait de retarder la libération de la tétraacétyléthylènediamine et la formation des ions d'acide peracétique et d'autre part, une contrainte de procédé au niveau de la fabrication des granulés qui nécessiterait, alors, la mise en oeuvre d'une plus grande quantité d'eau qui devrait être éliminée par séchage et qui gênerait, voire même, rendrait impossible la granulation. La quantité de carboxyméthylcellulose de sodium est choisie de telle sorte que ledit rapport varie de 1/100 à 1/10 de préférence de 1/30 à 1/15.

La quantité de triphosphate de sodium engagée, exprimée par le rapport pondéral (triphosphate de sodium/tétraacétyléthylènediamine) n'est pas critique et peut varier dans de larges limites. Cependant, elle est fonction des quantités de tétraacétyléthylènediamine et de carboxyméthylcellulose de sodium et sera donc fixée afin que son rapport pondéral avec la tétraacétyléthylènediamine varie de 1/10 à 1/1, de préférence entre 1/4 à 2/3.

On donne, ci-après, à titre d'exemples, les compositions préférées des granulés de l'invention : (les pourcentages sont exprimés en poids de matières sèches) :

- de 60 à 75 % en poids de tétraacétyléthylènediamine
- de 20 à 40 % en poids de triphosphate de sodium ;
- de 2 à 4 % en poids de carboxyméthylcellulose de sodium.

Pour ce qui est du procédé de préparation des granulés de blanchiment de l'invention, on a trouvé qu'il était profitable de réaliser l'enrobage en même temps qu'une agglomération conduisant directement à des granulés convenant à l'addition dans les compositions détergentes.

Le procédé de l'invention consiste à faire d'abord le mélange pulvérulent de la tétraacétyléthylènediamine et du polyphosphate de sodium amenés à la granulométrie souhaitée et dans le rapport convenable, de déverser le mélange obtenu sur tout dispositif permettant de constituer un lit mobile, sur lequel est pulvérisée une solution
5 du dérivé de la cellulose sous forme sodée.

On décrit, ci-après, le procédé de préparation des granulés de l'invention en choisissant comme agent d'enrobage le triphosphate de sodium et la carboxyméthylcellulose de sodium, mais ce procédé peut être aisément adapté par l'homme de métier lorsqu'on utilise un
10 autre polyphosphate ou un autre dérivé de la cellulose.

Selon un mode d'exécution préférentiel de l'invention, permettant l'obtention en continu et de façon industrielle des granulés de blanchiment, on opère de la façon suivante :

On commence par préparer un mélange pulvérulent homogène de
15 tétraacétyléthylènediamine et de triphosphate de sodium. Pour ce faire, les deux composants précités ayant la granulométrie souhaitée, sont tout d'abord pesés et introduits dans un mélangeur. On utilise un mélangeur qui peut être tout appareil permettant l'obtention d'un mélange à sec, sans destruction de la granulométrie.
20 Conviennent pour cette opération, les mélangeurs à tambour tournant ou les mélangeurs tournants en Y, ou les mélangeurs du type trémie-mélangeuse.

On déverse ensuite le mélange obtenu dans un appareil à granuler qui peut être un granulateur à tambour tournant ayant une
25 charge importante en mouvement.

Une illustration de ce type d'appareil employé d'une manière préférentielle, est un drageoir à bol cylindrique équipé de dispositifs d'introduction et d'évacuation de la poudre et muni également d'un dispositif de pulvérisation de liquide sous pression. Le
30 drageoir a un bol dont l'inclinaison de l'axe de rotation est, de préférence, de 43 à 45° par rapport à l'horizontale.

On introduit dans le drageoir une charge constituée par la tétraacétyléthylènediamine et du triphosphate de sodium, de 30 à
35 100 kg par m³ de drageoir, de préférence, de 40 à 80 kg par m³ de drageoir.

On maintient le mélange pulvérulent en mouvement grâce à la rotation du drageoir : la vitesse de rotation du drageoir est telle

que la vitesse tangentielle du bol de drageoir est de 0,5 à 3 m/s, de préférence, de 1 à 2 m/s.

Par ailleurs, on réalise la préparation de la solution de carboxyméthylcellulose de sodium qui sera pulvérisée. Pour préparer ladite solution, on cherche à utiliser la quantité minimum d'eau afin d'éviter ou de minimiser l'opération de séchage. La quantité d'eau à mettre en oeuvre est fonction de la concentration de la carboxyméthylcellulose de sodium à obtenir qui ne doit pas être trop élevée car on obtiendrait une viscosité trop importante empêchant toute pulvérisation. Cette concentration sera définie de telle sorte que l'on obtienne une solution à pulvériser de viscosité finale inférieure à 200 cps : la viscosité de 200 cps correspond à une mesure effectuée à 50°C au viscosimètre à cisaillement sur une solution à 5 % : le gradient de vitesse choisi pour la mesure se situe entre 25 s⁻¹ et 200 s⁻¹.

D'une manière préférentielle, on emploie une solution de carboxyméthylcellulose de sodium ayant une viscosité comprise entre 100 et 150 cps.

Généralement, en employant une carboxyméthylcellulose de sodium de qualité "détergence", on prépare des solutions contenant de 2 à 10 % de préférence de 3 à 8 % en poids de carboxyméthylcellulose de sodium.

La solution de carboxyméthylcellulose de sodium à pulvériser est préparée et maintenue à une température située de préférence entre 30 et 80°C à l'aide d'un dispositif de chauffage approprié.

On effectue la pulvérisation de la solution de carboxyméthylcellulose de sodium, sur le mélange pulvérulent par l'intermédiaire d'une buse de pulvérisation sous pression de 2 à 10 bars, de préférence de 4 à 5 bars.

La durée de la pulvérisation est fonction de la quantité de carboxyméthylcellulose de sodium que l'on désire introduire dans les granulés.

Les granulés finis sont prélevés du bol du drageoir à l'aide d'un dispositif d'évacuation tel qu'une râcle ou autre type. On obtient une poudre humide ayant une teneur en eau de 20 à 40 %, de préférence, de 25 à 35 %.

On travaille de manière avantageuse en continu. Pour ce faire, on alimente en continu le drageoir de façon à obtenir un temps de

séjour moyen des granulés dans le drageoir de 10 à 60 minutes et l'on évacue au fur et à mesure les granulés obtenus grâce à un dispositif d'évacuation approprié.

Les granulés obtenus subissent ensuite un simple criblage et par cette seule opération, ils acquièrent la granulométrie souhaitée pour leur utilisation.

Généralement, on souhaite afin qu'il n'y ait pas de ségrégation des granulés au cours du stockage des lessives, une répartition granulométrique telle que le diamètre des granulés s'échelonne de 0,4 à 2,0 mm et, de préférence, de 0,6 à 1,2 mm.

Selon le procédé de l'invention, les fines particules restent dans le drageoir. Par contre, les gros granulés qui constituent le refus du criblage sont broyés par tout appareil convenable et recyclés dans le drageoir.

A titre illustratif, on peut mentionner que le criblage peut être réalisé par un simple passage sur une grille tournante ou oblique ayant une ouverture de mailles adéquate.

Le procédé d'enrobage et de granulation selon l'invention permet de par le choix des granulométries des matières pulvérulentes et de par l'opération de criblage succédant à la granulation, d'obtenir n'importe quelle répartition granulométrique définie précédemment.

Après cette opération de sélection granulométrique, les granulés sont séchés dans un courant d'air chaud généralement de 30 à 60°C.

Le séchage peut être effectué d'une manière quelconque. On peut, par exemple, procéder à un séchage-tunnel par déplacement des granulés déposés sur un tapis roulant à contre-courant d'air chaud. On peut également sécher les granulés dans un four, par exemple, à sole tournante.

On choisira l'appareil de séchage de telle sorte que les granulés ne soient pas désagrégés au cours du séchage.

Les granulés de blanchiment faisant l'objet de l'invention ont une granulométrie régulière, de bonnes propriétés mécaniques, et peuvent être facilement incorporés dans les compositions détergentes et de blanchiment.

L'introduction des granulés de blanchiment conformes à l'invention dans les compositions détergentes et de blanchiment se fait,

généralement, en post-addition sur la composition détergente séchée après atomisation, par simple mélange à sec.

5 En plus de leur mise en oeuvre dans les compositions détergentes et de blanchiment, les granulés de l'invention peuvent être additionnés directement au bain de lavage comprenant une composition détergente et de blanchiment contenant un percomposé dans le cas d'une utilisation industrielle.

10 Les compositions détergentes auxquelles les granulés de blanchiment peuvent être incorporés, comprennent en plus du percomposé servant au blanchiment, au moins un tensio-actif anionique, non ionique, cationique, amphotère et au moins un builder.

15 Comme exemples de percomposés de blanchiment susceptibles d'être utilisés, il convient de citer notamment le perborate de sodium tétrahydraté qui est le composé le plus couramment employé, de même que divers autres percomposés classiques, tels que le perborate de sodium monohydraté, le percarbonate de sodium, le persulfate de sodium et les perphosphates de sodium.

20 Pour le choix de l'agent tensio-actif, on peut se reporter, entre autres, à l'encyclopédie "Encyclopedia Chemical Technology - Kirk OTHMER - volume 19" ou aux différents ouvrages de la Série Surfactant Sciences Series, Marcel DEKKER Inc - Vol. 1 : Nonionic Surfactants de Martin J. SCHICK ; Vol. 4 : Cationic Surfactants de Eric JUNGERMANN ; Vol. 7 : Anionic Surfactants de Warner M. LINFIELD.

Comme exemples d'agents tensio-actifs anioniques utilisables, on peut citer :

25 - les savons de métaux alcalins tels que les sels sodiques ou potassiques d'acides gras saturés ou insaturés ayant de 8 à 24 atomes de carbone et de préférence de 14 à 20 ou des dérivés d'acides aminocarboxyliques comme le N-lauryl sarconisate de sodium, le N-acylsarconisate de sodium.

30 - les sulfonates alcalins tels que les alcoylsulfonates, les arylsulfonates ou les alcoylarylsulfonates ; en particulier les alcoylbenzènesulfonates de formule $R_1-C_6H_4-SO_3 M_1$ dans laquelle le radical R_1 est un radical alcoyle linéaire ou ramifié contenant de 8 à 13 atomes de carbone tel que par exemple un radical nonyle, dodécyle, tridécyle et M_1 représente un atome de sodium, de potassium, un radical ammonium, de la diéthanolamine ou de la triéthanol-

35

amine ; les alcoylnaphtalènesulfonates tels que le nonylnaphtalène-sulfonate de sodium. D'autres sulfonates peuvent être employés tels que les N-acyl, N-alcoyltaurates de formule $R_2-CO-N(R'_2)-CH_2-CH_2-SO_3Na$ où R_2 est un radical alcoyle ayant de 11 à 18 atomes de carbone et R'_2 est un radical méthyle, éthyle : comme par exemple le N-oléoyl, N-méthyltaurate ou le N-palmitoyl, N-méthyltaurate de sodium.

- les esters β -sulfoéthyliques des acides gras par exemple des acides laurique, myristique, stéarique : les oléfino-sulfonates contenant de 12 à 24 atomes de carbone, obtenus par sulfonation à l'aide d'anhydride sulfurique d' α -oléfine comme le dodécène-1, le tétradécène-1, l'hexadécène-1, l'octadécène-1, l'eicosène-1, le tétracosène-1.

- les sulfates et les produits sulfatés : parmi les sulfates d'alcoyle répondant à la formule $R_3OSO_3 M_1$, on peut citer ceux où le radical R_3 est un radical lauryle, cétyle, myristyle et M_1 ayant la signification donnée précédemment : les huiles et graisses naturelles sulfatées ; le sel disodique de l'acide oléique sulfaté ; les alcools gras polyoxyéthylénés et sulfatés de formule $R_4-(O-CH_2-CH_2)_{n_1}OSO_3 M_1$ dans laquelle le radical R_4 est un radical alcoyle contenant de 6 à 16 atomes de carbone tel que par exemple un radical myristyle ou un radical alcoyle linéaire ou ramifié comme par exemple un radical hexyle, octyle, décyle, dodécyle, n_1 est le nombre de moles d'oxyde d'éthylène pouvant varier de 1 à 4 et M_1 ayant la signification donnée précédemment ; les alcoylphénols polyoxyéthylénés et sulfatés de formule $R_5-C_6H_4-(O-CH_2-CH_2)_{n_2}OSO_3 M_1$ dans laquelle le radical R_5 est un radical alcoyle linéaire ou ramifié contenant de 8 à 13 atomes de carbone tel que par exemple un radical octyle, nonyle, dodécyle, n_2 est le nombre de moles d'oxyde d'éthylène pouvant varier de 1 à 6 et M_1 ayant la signification donnée précédemment.

- les esters primaires et secondaires de l'acide orthophosphorique ou l'un de ses sels qui peuvent être représentés pour les phosphates d'alcoyle par la formule $(R_6O)PO(OM_2)_2$ et pour les phosphates de dialcoyle par la formule $(R_6O)_2PO(OM_2)$ dans lesquelles le radical R_6 est un radical alcoyle linéaire ou ramifié contenant de 6 à 12 atomes de carbone et M_2 représente un atome d'hydrogène, de sodium ou de potassium. A titre d'exemples de

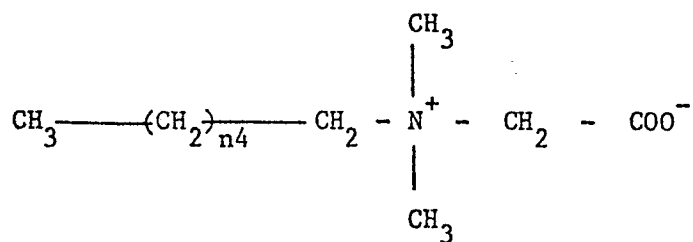
de 8 à 22 atomes de carbone : par exemple le produit de condensation d'environ 15 moles d'oxyde d'éthylène avec 1 mole de tridécanol ou d'alcool de coprah : l'alcool myristylique condensé avec 10 moles d'oxyde d'éthylène.

5 - les amides carboxyliques tels que par exemple le diéthanolamide d'acides gras éventuellement polyoxyéthylénés comme l'acide laurique ou de l'huile de coco,

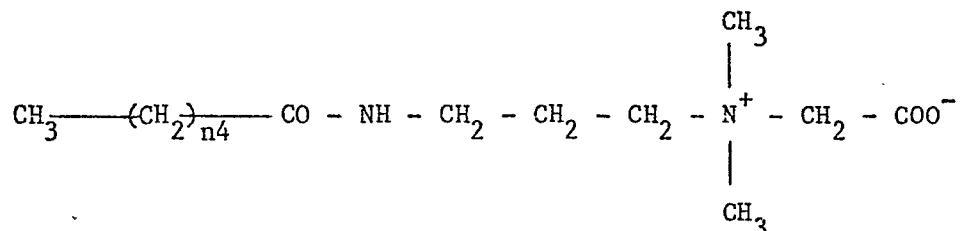
10 - les alcools polyoxyéthylénés et polyoxypropylénés : une illustration de ce type de tensio-actifs sont les produits bien connus vendus sous le nom de "PLURONICS". On les obtient à partir de polypropylèneglycols eux-mêmes insolubles dans l'eau ou à partir d'alcools aliphatiques inférieurs contenant de 1 à 8 de préférence de 3 à 6 atomes de carbone que l'on a condensé avec de l'oxyde de propylène et qui sont aussi insolubles dans l'eau. Ces dérivés insolubles dans l'eau de l'oxyde de propylène sont rendus solubles par réaction avec l'oxyde d'éthylène.

15 A titre d'agents cationiques, on peut mettre en oeuvre des diamines telles que celles du type $R_8 \text{ NH } C_2H_4 \text{ NH}_2$ dans lesquelles R_8 est un radical alcoyle contenant de 12 à 22 atomes de carbone, par exemple la N-aminoéthyl-2 stéarylamine et la N-aminoéthyl-2 myristylamine ; des amido-amines telles celles du type $R_9 \text{ CO NH } C_2H_4 \text{ NH}_2$ dans lesquelles R_9 est un radical alcoyle contenant de 9 à 20 atomes de carbone, par exemple le N-aminoéthyl-2 stéarylamide et le N-aminoéthyl-2 myristylamide : des composés d'ammonium quaternaire dans lesquels, notamment, l'un des radicaux fixés sur l'atome d'azote est un radical alcoyle de 1 à 3 atomes de carbone, y compris ces radicaux alcoyle de 1 à 3 atomes de carbone portant des substituants inertes, par exemple halogène, acétate, méthylsulfate, etc... Comme exemples représentatifs de tensio-actifs du type ammonium quaternaire on citera : le chlorure d'éthyldiméthylstéarylammonium, le chlorure de benzyldiméthylstéarylammonium, le chlorure de benzyldiéthylstéarylammonium, le chlorure de triméthylstéarylammonium, le bromure de triméthylcétylammonium, le chlorure de diméthyléthyl-dilaurylammonium, le chlorure de diméthylpropylmyristylammonium, ainsi que les méthylsulfates et acétates correspondants.

35 Enfin on peut faire appel à des tensio-actifs amphotères tels que les alcoyldiméthylbêtaïnes de formule :

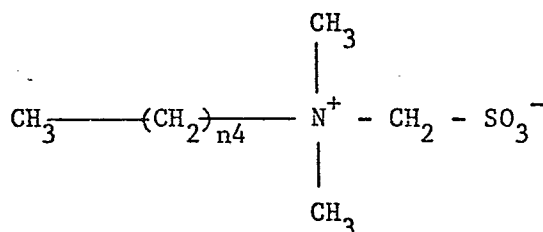


5 les alcoylamidopropyldiméthylbêtaïnes de formule :



10

les alcoyltriméthylsulfobetaïnes de formule :



15

dans lesdites formules n4 est compris entre 9 et 16.

20

Les divers tensio-actifs anioniques, non-ioniques, cationiques, amphotères énumérés ci-dessus non limitativement peuvent être utilisés seuls ou en mélange.

25

Parmi les tensio-actifs précités, les alcoylbenzènesulfonates de sodium, le stéarate de sodium, les sulfates d'alcools gras, les sulfates d'alcools gras polyoxyéthylénés et les alcools gras polyoxyéthylénés, les alcools gras polyoxyéthylénés et polyoxypropylénés, conviennent tout particulièrement bien et sont mis en oeuvre d'une manière préférentielle dans les compositions détergentes.

30

Les compositions détergentes peuvent contenir en outre des builders dont une des fonctions est de séquestrer les ions calcium et magnésium présents dans l'eau.

35

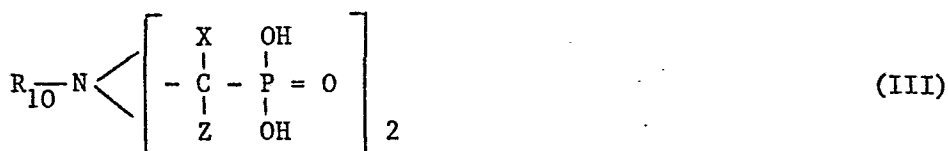
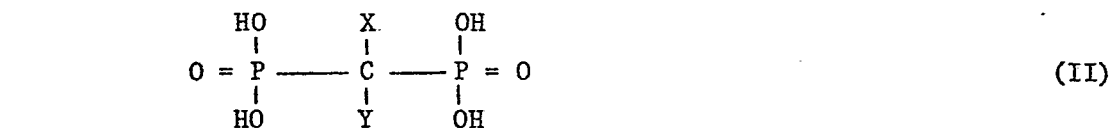
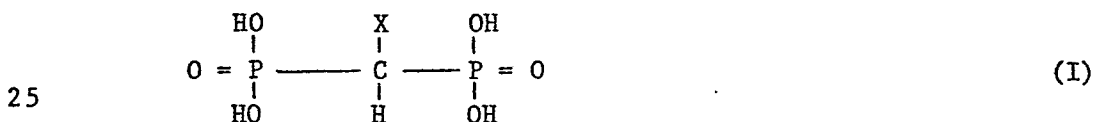
Comme exemples de sels adjuvants alcalins utilisables dans cette fonction, on peut citer les carbonates, les silicates, les phosphates et les polyphosphates. Plus précisément, on citera le triphosphate de sodium, le pyrophosphate de sodium et de potassium, l'orthophosphate de sodium.

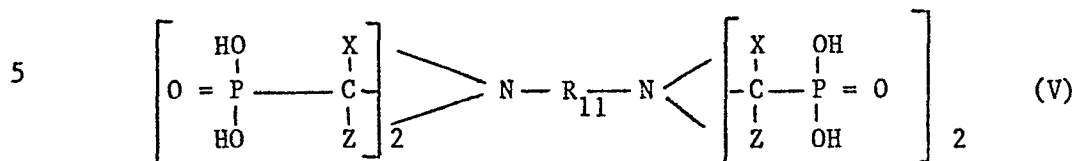
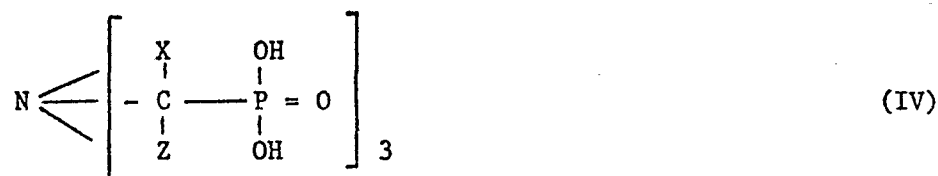
A titre de builders conviennent également les silicates naturels d'alumine ou contenant entre autres de l'alumine tels que la

bentonite ou la vermiculite ; les zéolithes synthétiques du type A.

On peut également mettre en oeuvre des sels adjuvants alcalins organiques comme :

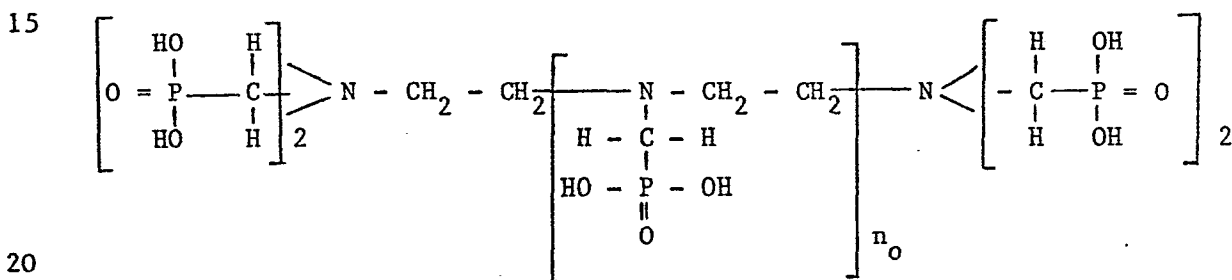
- les acides aminopolycarboxyliques mis en oeuvre de préférence sous forme de sels alcalins, généralement sous forme de sels de sodium. On citera comme exemples, l'acide nitrilotriacétique, l'acide éthylènediaminetétraacétique l'acide N-hydroxyéthyléthylènediaminetriacétique. Conviennent également l'acide diéthylènetriaminepentaacétique et les homologues supérieurs des acides aminopolycarboxyliques mentionnés. Dans l'ensemble des composés précités, on préfère utiliser l'acide éthylènediaminetétraacétique (E.D.T.A) et l'acide diéthylènetriaminepentaacétique (D.T.P.A).
- les acides hydroxycarboxyliques éventuellement sous forme saline d'acides tels que l'acide citrique, tartrique, gluconique, saccharique,
- l'oxydiacétate de sodium.
- les acides phosphoniques mis en jeu préférentiellement sous forme de sels alcalins, généralement sous forme de sels de sodium ou de potassium. On peut utiliser les acides diphosphoniques et polyphosphoniques répondant aux formules suivantes (I à (V) :





10 dans lesquelles R_{10} désigne un radical alcoyle et R_{11} un radical alcoylène ayant de 1 à 8 et de préférence 1 à 4 atomes de carbone ; X et Z représentent un atome d'hydrogène ou un radical alcoyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone et Y désigne l'un des groupements suivants - OH, - NH₂ ou - NXR₁₀.

On peut également faire appel à un acide phosphonique répondant à la formule suivante (VI) :



dans laquelle n_o représente un nombre de 1 à 4.

D'autres exemples appropriés d'acides phosphoniques sont décrits dans le brevet français 2 437 442.

25 On choisit, d'une manière préférentielle, les acides phosphoniques suivants : l'acide amino-tri(méthylènegosphonique) : (A.T.M.P.), l'acide éthylènediamine-tétra(méthylènegosphonique) : (E.D.T.M.P), l'acide diéthylènetriamine-penta(méthylènegosphonique) : (D.T.P.M.P.)

30 Les builders nommés précédemment peuvent être utilisés seuls mais de préférence en mélange. On choisit de manière préférentielle le disilicate de sodium, le carbonate de sodium, l'orthophosphate de sodium, le pyrophosphate de sodium, le triphosphate de sodium, le sel de sodium de l'acide nitrilotriacétique.

35 Les compositions détergentes renferment généralement, outre les tensio-actifs et les builders, un certain nombre d'additifs classiques en quantité variable. Des exemples de ces ingrédients sont (par

exemple) des agents permettant le contrôle de la mousse tels que les polysiloxanes ; des sels minéraux tels que le sulfate de sodium ; des agents de blanchiment tels que l'eau oxygénée et ses hydrates, les peroxydes et les persels seuls ou en mélange avec des précurseurs de blanchiment et d'autres agents anti-redéposition tels que la carboxyméthylcellulose, la carboxyméthylhydroxyéthylcellulose, l'alcool polyvinylique, les copolymères d'acide maléique et d'éther vinylique, l'acide acrylique seul ou copolymérisé avec des monomères vinyliques et les polyesters sulfonés hydrosolubles, les polyester-polyuréthanes hydrosolubles ; des agents de fluorescence tels que des stilbènes, des furannes, des thiophènes ainsi que de faibles quantités de parfum, des colorants et enzymes.

Les granulés de blanchiment sont introduits dans les compositions détergentes en une quantité telle que l'on ait, environ de 1 à 10 % en poids de tétraacétyléthylènediamine et de préférence, de 2 à 4 %.

Le percomposé est ajouté dans les compositions détergentes à raison de 5 à 35 % en poids, de préférence, 10 à 20 %.

Le rapport pondéral entre la tétraacétyléthylènediamine et le percomposé peut s'échelonner de 2/3 à 1/35 et de préférence, de 1/2 à 1/20.

Les compositions détergentes contiennent au moins de 5 à 50 % en poids d'un tensio-actif anionique, non-ionique, cationique, amphotère ou leurs mélanges et de 10 à 60 % en poids d'un builder. D'une manière préférentielle, on met dans les compositions détergentes de 5 à 25 % en poids d'un agent tensio-actif anionique, non-ionique ou leurs mélanges et de 10 à 40 % en poids d'un builder.

Ci-après, on donne des exemples de compositions détergentes à titre illustratif mais non limitatif dans lesquelles peuvent être introduits les granulés de blanchiment de l'invention. Les pourcentages donnés sont exprimés en poids.

COMPOSITION DETERGENTE (1)

- sulfonate d'alcoylbenzène linéaire (le radical alcoyle contenant environ 12 carbones)	6,2
- savon naturel de suif	4,4
- alcool gras contenant 18 carbones et portant 11 motifs d'oxyde d'éthylène	3,2

	- triphosphate de sodium	41,3
	- sulfate de sodium	12,7
	- perborate de sodium	23,2
	- carboxyméthylcellulose	0,5
	- humidité	8,5
5	<u>COMPOSITION DETERGENTE (2)</u>	
	- alcool gras contenant 14 carbones et portant 7 motifs d'oxyde d'éthylène	11
	- orthophosphate de sodium	4
	- pyrophosphate de sodium	10
10	- triphosphate de sodium	26
	- disilicate de sodium	8
	- sulfate de sodium	13
	- perborate de sodium	20
	- carboxyméthylcellulose	0,5
15	- agent régulateur de mousse (polyméthylsiloxane)	0,5
	- humidité	7
	<u>COMPOSITION DETERGENTE (3)</u>	
	- sulfonate d'alcoylbenzène linéaire (le radical alcoyle contenant environ 12 carbones)	11
20	- savon d'acide gras de coprah	10
	- triphosphate de sodium	35
	- disilicate de sodium	5
	- sulfate de sodium	5
	- perborate de sodium	20
25	- enzyme	1
	- humidité	13
	<u>COMPOSITION DETERGENTE (4)</u>	
	- sulfonate d'alcoylbenzène linéaire (le radical alcoyle contenant environ 12 carbones)	13,5
30	- stéarate de sodium	1,3
	- alcool gras contenant 18 carbones et portant 11 motifs d'oxyde d'éthylène	3,7
	- orthophosphate de sodium	0,9
	- pyrophosphate de sodium	5,8
35	- triphosphate de sodium	26,5
	- disilicate de sodium	4,5

- carbonate de sodium	0,6
- sulfate de sodium	8
- perborate de sodium	25
- humidité	10,2

COMPOSITION DETERGENTE (5)

5	- sulfonate d'alcoylbenzène linéaire (le radical alcoyle contenant environ 12 carbones)	9,2
	- stéarate de sodium	6,7
	- alcool gras contenant 18 carbones et portant 11 motifs d'oxyde d'éthylène	4,8
10	- orthophosphate de sodium	1,1
	- pyrophosphate de sodium	3,4
	- triphosphate de sodium	30,2
	- disilicate de sodium	6,6
	- carbonate de sodium	1,2
15	- sulfate de sodium	14,2
	- perborate de sodium	11,4
	- humidité	11,2.

Les granulés de l'invention ont une excellente tenue au stockage dans les compositions détergentes : la tétraacétyléthylènediamine est préservée efficacement des autres composants de la composition détergente qui risqueraient de la dégrader.

Les compositions détergentes contenant les granulés de blanchiment selon l'invention conviennent pour le lavage d'articles de toutes sortes à base de fibres naturelles, synthétiques ou artificielles et plus particulièrement pour le lavage de matières textiles à base de fibres naturelles telles que le coton éventuellement mélangées avec les autres fibres en particulier de polyester.

La concentration des granulés de blanchiment dans le bain de lavage exprimée en poids de tétraacétyléthylènediamine est telle que l'on en ait entre 0,05 et 1,00 g par litre de bain aqueux. La borne supérieure ne présente évidemment aucun caractère critique mais il est préférable de choisir une concentration se situant entre 0,1 et 0,3 g/l car des concentrations supérieures n'apportent pas d'avantage au niveau de l'efficacité des produits de l'invention.

La température du milieu aqueux qu'on utilise au cours du lavage n'est pas critique en ce sens que les granulés de blanchiment

se comportent efficacement à des températures allant d'environ 20 à 100°C et de préférence, de 30 à 60°C.

Il est à noter que le lavage est effectué de manière préféren-
tielle, à basse température du fait de la présence de la tétraacé-
5 tyléthylènediamine d'autant plus que la vitesse de dissolution des
granulés de tétraacétyléthylènediamine enrobée de l'invention est
supérieure à la vitesse de dissolution de la tétraacétyléthylène-
diamine seule ce qui permet d'obtenir rapidement les ions de l'acide
peracétique puis l'oxygène actif permettant d'obtenir l'effet de
10 blanchiment.

La présente invention est illustrée de manière non limitative
par des exemples de préparation des granulés de l'invention.

Ces granulés sont soumis à des tests ci-après qui mettent en
évidence leurs propriétés physico-chimiques et leur efficacité de
15 blanchiment lorsqu'ils sont introduits dans une composition déter-
gente.

EXEMPLES

1) Préparation de granulés de l'invention ayant la composition
pondérale suivante : les pourcentages sont exprimés en poids
20 de matières sèches.

- tétraacétyléthylènediamine	74,5 %
- triphosphate de sodium anhydre	23 %
- carboxyméthylcellulose de sodium	2,5 %

Dans les exemples qui suivent, on prépare des granulés ayant la
25 composition pondérale donnée ci-après, mais en mettant en jeu de la
tétraacétyléthylènediamine et du triphosphate de sodium de granulo-
métrie différente : la granulométrie du triphosphate de sodium étant
toujours sensiblement plus fine que celle de la tétraacétyléthylène-
diamine.

30 Les granulés sont préparés selon le mode opératoire suivant :

EXEMPLE 1

On prépare d'abord le mélange pulvérulent de tétraacétyléthy-
lènediamine et de triphosphate de sodium :

35 - la tétraacétyléthylènediamine mise en jeu à un diamètre moyen
de particules de 0,130 mm et ne contient aucune particule de diamètre
supérieur à 0,300 mm ;

- le triphosphate de sodium a un diamètre moyen de particules amené à 0,06 mm par broyage.

On réalise le mélange à sec de 7,5 kg de tétraacétyléthylènediamine et de 2,5 kg de triphosphate de sodium dans un mélangeur tournant en Y : l'opération dure 15 minutes.

5 On introduit 10 kg de ce mélange à sec dans un drageoir de 1 m de diamètre et dont le bol en inox est animé d'un mouvement de rotation de 25 tours par minute.

10 Par ailleurs, on prépare 5 litres de solution de carboxyméthylcellulose de sodium (BLANOSE BWS) à 5 % en poids qui sont portés à une température de 50°C : la viscosité de la carboxyméthylcellulose de sodium utilisée est de 120 cps, lorsqu'elle est mesurée à 50°C en solution à 5 % au viscosimètre à cisaillement (RHEOMAT 15) = le gradient de vitesse utilisé est de 43 s⁻¹.

15 On effectue la pulvérisation de cette solution, sur le mélange sec en mouvement dans le drageoir.

La solution de carboxyméthylcellulose de sodium est pulvérisée à l'aide d'une buse de pulvérisation sous une pression de 4 bars, sur le mélange pulvérulent de tétraacétyléthylènediamine et de triphosphate de sodium pendant une durée de 30 minutes environ.

20 On extrait du drageoir des granulés ayant la composition donnée précédemment, d'aspect sec et relativement solides.

On fait passer les granulés obtenus sur des tamis dont l'ouverture de maille est de 0,63 mm et 2,00 mm.

On obtient la répartition granulométrique suivante :

25	- fraction inférieure à 0,63 mm	13,6 %
	- fraction comprise entre 0,63 et 2,00 mm	70,9 %
	- fraction supérieure à 2,00 mm	15,5 %

EXEMPLE 2

30 Dans cet exemple, on prépare des granulés ayant la même composition pondérale que donnée précédemment, à partir de tétraacétyléthylènediamine et de triphosphate de sodium ayant les caractéristiques suivantes :

35 - la tétraacétyléthylènediamine est sous la forme d'une poudre broyée dont le diamètre moyen des particules est égal à 0,050 mm, qui ne contient aucune particule de diamètre supérieur à 0,300 mm et moins de 5 % de particules de diamètre inférieur à 0,010 mm.

- le triphosphate de sodium est également broyé jusqu'à obtention de particules d'un diamètre moyen de 0,030 mm et ne contient aucune particule de diamètre supérieur à 0,060 mm.

Les autres conditions sont identiques à celles de l'exemple 1.

5 On obtient des granulés de répartition granulométrique suivante :

- fraction inférieure à 0,63 mm	8,2 %
- fraction comprise entre 0,63 et 2,00 mm	75 %
- fraction supérieure à 2,00 mm	16,3 %

10 EXEMPLE 3

On reproduit le mode de préparation des granulés décrits dans l'exemple 1 à la différence près que l'on met en oeuvre de la tétra-acétyléthylènediamine ayant un diamètre moyen de particules de 0,180 mm et ne contenant aucune particule de diamètre supérieur à 15 0,300 mm.

On obtient des granulés de répartition granulométrique suivante :

- fraction inférieure à 0,63 mm	15,5 %
- fraction comprise entre 0,63 et 2,00 mm	73,5 %
- fraction supérieure à 2,00 mm	11 %

20

2) Propriétés physico-chimiques des granulés de l'invention

Les granulés préparés selon les exemples 1 à 3 sont soumis à une série de mesures et tests afin de mettre en évidence leurs propriétés physico-chimiques. Dans les différents essais, on met en 25 oeuvre la fraction granulométrique de 0,63 à 2,00 mm.

a) Masse volumique apparente

Le poids de 1 cm³ de granulés est déterminé par la pesée de 100 cm³ de granulés tassés et non tassés.

Les résultats obtenus sont les suivants :

30

	Granulés exemple 1	Granulés exemple 2	Granulés exemple 3
Granulés tassés	0,59 g/cm ³	0,62 g/cm ³	0,68 g/cm ³
35 Granulés non tassés	0,54 g/cm ³	0,58 g/cm ³	0,63 g/cm ³

b) Solidité des granulés

On fait subir aux granulés un traitement mécanique puis on évalue leur solidité en déterminant le pourcentage des fines particules formées par tamisage au travers d'un tamis dont l'ouverture des mailles est égale aux 2/3 du diamètre du plus petit granulé.

La manipulation mécanique consiste à mettre 200 g de granulés dans un flacon en verre de 2 litres et de lui faire subir une rotation de 40 tours par minute pendant 1 heure.

On mesure le pourcentage des "fines" par passage à travers un tamis normalisé AFNOR dont l'ouverture des mailles est de 0,4 mm.

Les pourcentages de "fines" obtenus, montrent que les granulés sont solides puisqu'une très faible partie, seulement, est détériorée.

	Granulés exemple 1	Granulés exemple 2	Granulés exemple 3
% de "fines"	0,5	0,4	0,5

c) Cinétique de libération de la tétraacétyléthylènediamine

Ce test permet d'évaluer la vitesse de formation de l'acide peracétique et de vérifier l'absence d'insolubles après "perhydrolyse et hydrolyse" totale de la tétraacétyléthylènediamine.

On neutralise les acides peracétique et acétique formés par perhydrolyse et hydrolyse de la tétraacétyléthylènediamine libérée de manière à maintenir le pH constant à 10.

On effectue, à titre comparatif, un essai où la tétraacétyléthylènediamine n'est pas enrobée : la tétraacétyléthylènediamine utilisée, a un diamètre moyen de particules de 0,130 mm, 0,050 mm et 0,180 mm, c'est-à-dire, la même granulométrie que celle introduite dans les granulés à tester.

On détermine ensuite les temps de demi-réaction ($t_{1/2}$) correspondant à la formation de la moitié des quantités d'acides peracétique et acétique, par rapport à la quantité de tétraacétyléthylènediamine introduite.

D'une manière pratique, on prépare une solution à 1,58 g/l de perborate de sodium tétrahydraté qui donne un pH de 10.

On ajoute, à température maintenue constante (25°C et 50°C) environ exactement 0,5 g/l de tétraacétyléthylènediamine dans le cas de l'essai comparatif ou la quantité de granulés correspondante lors du test des produits de l'invention.

5 On additionne ensuite de la soude 0,5 N de façon à maintenir le pH à 10.

On dose ainsi les quantités d'acides peracétique et acétique formées.

10 On détermine les temps de demi-réaction suivants : (les temps de demi-réaction sont exprimés en minutes) :

		EXEMPLE 1	
		t 1/2 à 25°C	t 1/2 à 50°C
15	Granulés de TAED enrobée	1,8	0,75
	TAED sans enrobage	3	0,75

		EXEMPLE 2	
		t 1/2 à 25°C	t 1/2 à 50°C
20	Granulés de TAED enrobée	1,75	0,5
	TAED sans enrobage	2,75	0,7

		EXEMPLE 3	
		t 1/2 à 25°C	t 1/2 à 50°C
25	Granulés de TAED enrobée	2,3	1
30	TAED sans enrobage	3,3	0,9

* TAED : Tétraacétyléthylènediamine

35 On note une nette amélioration à basse température de la vitesse de formation des acides montrant une libération rapide des cristaux de tétraacétyléthylènediamine.

De plus, on constate qu'il n'y a pas d'insolubles après hydrolyse et perhydrolyse totale.

d) Tenue au stockage

Le but principal de l'enrobage étant de protéger la tétraacétyl-
éthylènediamine, au cours du stockage, de l'action des autres cons-
tituants de la composition détergente qui risquent de provoquer sa
5 décomposition, on va mettre en évidence la tenue au stockage de la
tétraacétyléthylènediamine ayant différentes granulométries et
enrobée sous la forme de granulés de l'invention. A titre comparatif,
un essai est effectué avec de la tétraacétyléthylènediamine non
enrobée ayant la même granulométrie que celle introduite dans les
10 granulés à tester.

Les granulés de l'invention ou la tétraacétyléthylènediamine
non enrobée sont mélangés avec une composition détergente ayant la
formulation suivante :

	- dodécylbenzène sulfonate de sodium (ERGANOL AT3)	25 %
15	- stéarate de sodium	3 %
	- alcool gras contenant 18 atomes de carbone et portant 12 motifs d'oxyde d'éthylène (CEMULSOL DB 6-18)	3 %
	- alcool gras contenant 18 atomes de carbone et portant 50 motifs d'oxyde d'éthylène (CEMULSOL DB 25-17)	2 %
20	- triphosphate de sodium	27,5 %
	- pyrophosphate de sodium (neutre-anhydre)	0,5 %
	- orthophosphate de sodium (anhydre)	0,5 %
	- disilicate de sodium	8,6 %
	- carboxyméthylcellulose de sodium (BLANOSE B.W.S)	1,5 %
25	- dérivé de distyrylbiphényl (azurant optique TINOPAL)	0,4 %
	- protéase alcaline (enzyme ESPERASE NOVO)	0,3 %
	- perborate de sodium tétrahydraté	15 %
	- granulés de l'invention en quantité exprimée)	
30	en tétraacétyléthylènediamine ou)	3 %
	tétraacétyléthylènediamine sans enrobage)	
	- sulfate de sodium	qsp 100 %

Le test est effectué sur 10 échantillons de 1 g de la composi-
tion détergente définie ci-dessus contenant soit les granulés de
35 tétraacétyléthylènediamine enrobée, soit la tétraacétyléthylène-
diamine sans enrobage qui est placé dans un poudrier en verre lui-
même placé ouvert dans un paquet de lessive de façon à reconstituer
les conditions habituelles de stockage des lessives. Le stockage est

effectué à 40°C dans une atmosphère contenant 80 % d'humidité relative.

5 Au bout de durées de stockage de 8, 18 et 43 jours, on retire les échantillons et l'on va doser la tétraacétyléthylènediamine en présence de tous les composants de la composition détergente et déterminer alors la perte d'activité de la tétraacétyléthylène-

10 diamine. Le principe de la méthode consiste à doser l'acide peracétique formé par perhydrolyse de la tétraacétyléthylènediamine résiduelle, en milieu basique. L'acide peracétique formé mis en présence d'iodure de potassium va l'oxyder et l'iode libéré sera dosé par une solution titrée de thiosulfate de sodium.

Le protocole d'essai est exposé ci-dessous :

15 On commence par piler le contenu des poudriers au fond d'un mortier puis on procède à sa dissolution en ajoutant 15 cm³ de diméthylformamide et en agitant vigoureusement le mélange obtenu pendant 20 minutes.

A la suspension obtenue, on additionne 80 cm³ d'une solution à 0,15 g/l d'éthylènediaminetétra(méthylèneposphonate) d'hexapotas-

20 sium commercialisé sous la dénomination Dequest 2044. On laisse le mélange, sous agitation, pendant 5 minutes exactement.

Ensuite, on transvase rapidement et quantitativement le mélange dans un bécher contenant 100 g de glace pilée et 10 cm³ d'acide acétique glacial.

25 On ajoute ensuite environ 1 g d'iodure de potassium et l'on dose l'iode libéré avec une solution titrée de thiosulfate de sodium 0,1N en présence d'empois d'amidon.

Les résultats obtenus sont les suivants : la perte d'activité est exprimée en pourcentage de l'activité initiale :

30

35

		Perte d'activité (en %)				
		0 jour	8 jours	18 jours	43 jours	
5	EXEMPLE 1	Granulés de TAED enrobée	0	- 2,6	- 7,4	- 13
		TAED sans enrobage	0	-35	-50	- 64
10	EXEMPLE 2	Granulés de TAED enrobée	0	- 3,2	- 8,5	- 15,2
		TAED sans enrobage	0	-40	-56	- 71,5
	EXEMPLE 3	Granulés de TAED enrobée	0	- 2	- 6,5	- 12,5
		TAED sans enrobage	0	-23	-38	- 52,1

15

* TAED : Tétracétyléthylènediamine

Il ressort de l'analyse de ce tableau, que les granulés de l'invention ont une très bonne tenue au stockage et la tétracétyléthylènediamine contenue dans les granulés est donc efficacement protégée vis-à-vis des autres constituants de la composition détergente.

20

3) Test de détergence

25

Dans ce test, on va suivre le comportement des granulés de l'invention, au cours du lavage, afin de voir s'ils n'interfèrent pas de manière néfaste sur le blanchiment.

On utilise des tissus salis standards avec des souillures colorées donc sensibles au blanchiment : salissure "vin" ou salissure "thé" déposée sur des éprouvettes de coton de dimensions = 10 x 12 cm (tissus provenant du laboratoire St Gall).

30

On procède à la mesure de la réflectance des tissus salis, avant lavage sur un appareil GARDNER (GARDNER INSTRUMENTS).

Les éprouvettes de coton salies sont lavées dans un appareil LINI-TEST (ORIGINAL HANAU) qui simule un cycle de lavage à 60°C pendant 20 minutes.

35

On introduit dans chaque pot 4 éprouvettes de coton et 300 cm³ de la composition détergente définie pour les essais de tenue au stockage à raison de 8 g/l.

Après lavage, les éprouvettes sont séchées à l'air libre puis mesurées à nouveau au réflectomètre GARDNER.

L'efficacité de blanchiment est donnée par la variation de réflectance avant et après lavage.

5 On obtient les résultats suivants :

		Efficacité de blanchiment		
		Salissure "vin"	Salissure "thé"	
10	EXEMPLE 1	Granulés de TAED enrobée	24,0	14,0
		TAED sans enrobage	23,8	13,6
15	EXEMPLE 2	Granulés de TAED enrobée	23,8	14,5
		TAED sans enrobage	24,1	14,0
	EXEMPLE 3	Granulés de TAED enrobée	23,8	13,9
20		TAED sans enrobage	22,4	13,0

* TAED : Tétracétyléthylènediamine

On remarque donc que l'agent d'enrobage et la granulométrie de la tétraacétyléthylènediamine mis en jeu dans les granulés de blanchiment de l'invention, n'induisent aucun abaissement sensible de l'efficacité de blanchiment par rapport à l'activateur non enrobé ; par ailleurs, on note que l'on obtient toujours de très bonnes performances de blanchiment quelle que soit la granulométrie de la tétraacétyléthylènediamine choisie dans la fourchette définie selon l'invention.

30

En conclusion, un avantage de la présente invention est de disposer d'un procédé souple de fabrication de granulés à forte teneur en tétraacétyléthylènediamine supérieure à 55 % en poids qui permet de granuler et d'enrober n'importe quel type de tétraacétyléthylènediamine de granulométrie comprise entre 0,02 et 0,25 mm tout en conduisant toujours à des granulés ayant une bonne tenue au stockage et une bonne efficacité de blanchiment.

35

REVENDICATIONS

1) Nouveaux granulés de blanchiment caractérisés par le fait qu'ils sont composés au moins :

- de tétraacétyléthylènediamine

5 - d'un agent d'enrobage comprenant au moins un polyphosphate de métal alcalin et un dérivé de cellulose de métal alcalin.

2) Nouveaux granulés selon la revendication 1, caractérisés par le fait qu'ils ont la composition suivante :

- de 55 à 90 % en poids de tétraacétyléthylènediamine

10 - de 10 à 45 % en poids de l'agent d'enrobage.

3) Nouveaux granulés selon l'une des revendications 1 et 2 caractérisés par le fait que l'agent d'enrobage comprend du triphosphate de sodium et de la carboxyméthylcellulose de sodium.

4) Nouveaux granulés selon la revendication 3, caractérisés par le fait que l'agent d'enrobage comprend du triphosphate de sodium en une quantité telle que son rapport pondéral avec la quantité de tétraacétyléthylènediamine engagée varie de 1/10 à 1/1 de préférence de 1/4 à 2/3 et de la carboxyméthylcellulose de sodium, en une quantité telle que son rapport pondéral avec la quantité de tétraacétyléthylènediamine engagée varie de 1/100 à 1/10 de préférence de 1/30 à 1/15.

5) Nouveaux granulés selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisés par le fait qu'ils comprennent :

- de 60 à 75 % en poids de tétraacétyléthylènediamine

25 - de 20 à 40 % en poids de triphosphate de sodium

- de 2 à 4 % en poids de carboxyméthylcellulose de sodium.

6) Nouveaux granulés selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisés par le fait que la tétraacétyléthylènediamine a une granulométrie comprise entre 0,02 et 0,25 mm, de préférence entre 0,05 et 0,15 mm.

7) Nouveaux granulés selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisés par le fait que le triphosphate de sodium a une granulométrie comprise entre 0,02 et 0,08 mm.

8) Nouveaux granulés selon la revendication 7, caractérisés par le fait que le triphosphate de sodium a une teneur d'ions métalliques des métaux tels que le fer, le cuivre, le nickel n'excédant pas 200 P.P.M., de préférence comprise entre 20 et 100 P.P.M.

9) Nouveaux granulés selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisés par le fait qu'ils ont un diamètre s'échelonnant de 0,4 à 2,0 mm, de préférence de 0,6 à 1,2 mm.

5 10) Procédé de préparation des granulés de blanchiment selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé par le fait qu'il consiste à effectuer un mélange pulvérulent de tétraacétyléthylènediamine et d'un polyphosphate de métal alcalin et à pulvériser sur un lit mobile de ce mélange, une solution d'un dérivé de cellulose de métal alcalin.

10 11) Procédé selon la revendication 10, caractérisé par le fait qu'il consiste à effectuer le mélange pulvérulent de tétraacétyléthylènediamine et de triphosphate de sodium, à déverser le mélange obtenu dans un drageoir à bol cylindrique, puis à pulvériser sur le mélange mis en mouvement par la rotation du drageoir, une solution
15 de carboxyméthylcellulose de sodium, enfin à évacuer les granulés obtenus.

20 12) Procédé selon l'une des revendications 10 et 11, caractérisé par le fait que la charge du drageoir constituée par la tétraacétyléthylènediamine et le triphosphate de sodium est de 30 à 100 kg/m³ de drageoir, de préférence, de 40 à 80 kg/m³ de drageoir.

13) Procédé selon l'une des revendications 10 à 12, caractérisé par le fait que la vitesse de rotation du drageoir est telle que la vitesse tangentielle du bol du drageoir est de 0,5 à 3 m/s, de préférence de 1 à 2 m/s.

25 14) Procédé selon l'une des revendications 10 à 13, caractérisé par le fait qu'il consiste à préparer une solution de carboxyméthylcellulose de sodium ayant une viscosité inférieure à 200 cps, de préférence, entre 100 et 150 cps, à la maintenir à une température comprise, de préférence, entre 30 et 80°C puis à la pulvériser sous
30 pression de 2 à 10 bars, de préférence de 4 à 5 bars sur le mélange pulvérulent en mouvement de tétraacétyléthylènediamine et de triphosphate de sodium.

15) Procédé selon l'une des revendications 10 à 14, caractérisé par le fait que le temps de séjour moyen des granulés dans le
35 drageoir est de 10 à 60 minutes.

16) Procédé selon l'une des revendications 10 à 15, caractérisé par le fait que les granulés sont criblés et séchés.

17) Compositions détergentes et de blanchiment comprenant au moins un tensio-actif, un percomposé, un builder et éventuellement d'autres additifs classiques caractérisés par le fait qu'elles comprennent les granulés de blanchiment selon l'une des revendications 1 à 9.

18) Compositions selon la revendication 17, caractérisées par le fait qu'elles comprennent :

- de 5 à 50 % en poids d'un tensio-actif anionique, non-ionique, cationique, amphotère ou leurs mélanges,
- de 10 à 60 % en poids d'un builder
- de 5 à 35 % en poids d'un percomposé,
- de 1 à 10 % en poids de tétraacétyléthylènediamine sous la forme des granulés de blanchiment.

19) Compositions selon l'une des revendications 17 et 18, caractérisées par le fait qu'elles comprennent :

- de 5 à 25 % en poids d'un tensio-actif anionique, non-ionique, ou leurs mélanges,
- de 10 à 40 % en poids d'un builder
- de 10 à 20 % en poids d'un percomposé
- de 2 à 4 % en poids de tétraacétyléthylènediamine sous la forme des granulés de blanchiment.

20) Compositions selon l'une des revendications 17 à 19, caractérisées par le fait que le percomposé est le perborate de sodium.

25

30

35



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)
D,X	FR-A-2 109 941 (HENKEL) * Page 2, lignes 33-34; page 6, lignes 7-13, ligne 30; page 7, alinéa 2; exemples et revendications *	1-3,17 -20	C 11 D 3/395 C 11 D 17/00
X	FR-A-2 460 997 (UNILEVER) * Page 6, lignes 14-25; exemples et revendications *	1,2	
A	FR-A-1 258 675 (KON. IND. MAATSCHAPPIJ) * Résumé *	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. ³)
			C 11 D 3/00 C 11 D 17/00
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 02-08-1982	Examineur GOLLER P.
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>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</p> <p>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</p> <p>& : membre de la même famille, document correspondant</p>			