

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(21) Numéro de dépôt: 83401175.1

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 11 D 3/12**

(22) Date de dépôt: 09.06.83

(30) Priorité: 18.06.82 FR 8210638

(43) Date de publication de la demande:  
11.01.84 Bulletin 84/2

(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: Gresser, Robert  
28, rue Soeur Bouvier  
F-69005 Lyon(FR)

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

(74) Mandataire: Martin, Henri et al,  
RHONE-POULENC RECHERCHES Service Brevets  
Chimie et Polymères 25, quai Paul Doumer  
F-92408 Courbevoie Cedex(FR)

(54) **Zeolite comme auxiliaire de détergence.**

(57) La présente invention a trait à un Zéolite comme  
auxiliaire de détergence de type A, notamment 4 A.

Elle caractérisée par le fait qu'elle présente:

- un diamètre moyen des particules primaires compris  
entre 0,1 et 10 $\mu$ .

- un pouvoir d'échange de cations supérieur à 100 mg  
CaCO<sub>3</sub>/g de produit anhydre,

- une constante de vitesse, rapportée à la surface de la  
zéolite par litre de solution supérieure à 0,15 s<sup>-1</sup> 1m<sup>-2</sup> et de  
préférence supérieure à 0,25 s<sup>-1</sup> 1m<sup>-2</sup>.

Elle s'applique dans les formules lessiviellles.

ZEOLITE COMME AUXILIAIRE DE DETERGENCE

La présente invention a trait à une zéolite comme auxiliaire de détergence dans les formules lessiviellles.

5 On sait que pendant de longues années le tripolyphosphate de sodium a été considéré comme le meilleur builder (auxiliaire de détergence) en détergence, notamment pour ses qualités de dispersant, de séquestrant des ions alcalino-terreux et sa solubilité, ce qui permettait de s'en débarrasser après usage sans qu'il laisse de  
10 traces.

Malheureusement on a eu à lui reprocher ses "qualités" d'eutrophication et il est apparu comme un perturbateur de l'ordre écologique.

Aussi on a cherché à lui trouver un produit de substitution qui  
15 présentât les mêmes avantages tout en étant dépourvu de ses défauts.

C'est ainsi que naturellement l'on s'est tourné vers des produits minéraux, faciles à obtenir, bon marché, et en particulier vers les silico-aluminates bien connus pour leur pouvoir échangeur de cations et qui furent déjà utilisés en détergence dans le passé.

20 L'apparition dans l'intervalle de zéolites synthétiques notamment de type A les a désignées pour remplir cette fonction essentiellement en raison de leur pouvoir d'échange de cations plus élevé et de leur plus grande pureté. Sachant d'autre part que la dispersion des bentonites par exemple était favorisée par la faible taille des  
25 particules, il devint tout naturel de se diriger vers de faibles granulométries de l'ordre de 0,1 à 10 $\mu$ .

Toutefois en dépit de toutes ces précautions, il s'est avéré que les zéolites n'étaient pas en mesure de remplacer complètement le tripolyphosphate de sodium.

30 En particulier, la logique de l'art antérieur incite à aller toujours vers de plus faibles granulométries en dépit des inconvénients en résultant notamment sur le plan de la facilité de manipulation.

L'objet de la présente invention est une zéolite comme auxiliaire  
35 de détergence, qui, à granulométries égales, présente une efficacité améliorée en détergence par rapport aux zéolites utilisées à ce jour.

On sait qu'en particulier, l'on a lié la vitesse d'échange des ions  $\text{Ca}^{++}$  à la granulométrie et le tout à l'action en détergence des zéolites.

5 La présente invention constitue une rupture de démarche avec ce concept.

La zéolite comme auxiliaire de détergence selon l'invention, est constituée par une zéolite de type A, notamment 4 A, caractérisée par le fait qu'elle présente :

- un diamètre moyen des particules primaires compris entre 0,1 et 10 $\mu$   
10 et avantageusement entre 0,5 et 5 $\mu$ .
- un pouvoir d'échange théorique de cations supérieur à 100 mg de  $\text{CaCO}_3$ /g de produit anhydre, et de préférence supérieur à 200 mg,
- une constante de vitesse rapportée à la surface de zéolite par litre de solution supérieure à 0,15 de préférence supérieure à 0,25 et  
15 avantageusement comprise entre 0,4 et 4 seconde<sup>-1</sup> litre mètre<sup>-2</sup> ( $\text{s}^{-1} \text{lm}^{-2}$ ), ci-après désignée par  $k_s$ .

Eventuellement les particules primaires peuvent être agglomérées entre elles. La zéolite peut aussi être agglomérée avec un autre  
— constituant de la lessive.

20 Les travaux de la demanderesse ont en effet montré que dans les conditions d'utilisation en détergence, on pouvait relier l'effet en détergence représenté par l'incrustation à la constante  $k_s$  à granulométrie et à surface données.

De manière surprenante, on a observé, que pour des granulométries  
25 et surfaces égales, pour des pouvoirs d'échange égaux après 15 minutes et pour des temps égaux nécessaires à la réalisation du quart de l'échange ( $t \ 1/4$ ), l'on avait des comportements différents en détergence notamment vis-à-vis de l'incrustation, et que ces comportements étaient fonction de la valeur de ladite constante.

30 La réaction "d'échange initial du calcium" par une zéolite 4 A, c'est-à-dire dans un domaine où la concentration en calcium échangé ne dépasse pas 30 à 40 % de la capacité d'échange de la zéolite, peut être décrite par une loi de vitesse du premier ordre par rapport au calcium et du premier ordre par rapport à la zéolite.

La vitesse d'échange initial  $V$  a pour expression :

$$V = - \frac{d(\text{Ca}^{2+})}{dt} = k (\text{Ca}^{2+}) (\text{Zéol.}) = k_s (\text{Ca}^{2+}) S.$$

5 avec : (Zéol.) : concentration en zéolite exprimée en ppm de zéolite anhydre.

$k$  : constante de vitesse du second ordre, exprimée en  $\text{s}^{-1} \text{ ppm}^{-1}$ .

10  $S$  : surface de zéolite mise en jeu par litre de solution, mesurée au microscope à balayage, exprimée en  $\text{m}^2 \text{ l}^{-1}$ .

$k_s$  : constante de vitesse rapportée à la surface de zéolite, par litre de solution, exprimée en  $\text{s}^{-1} \text{ l m}^{-2}$ .

15 La mesure de la vitesse d'échange initial du calcium par une zéolite se fait au moyen d'une "cellule à circulation forcée" (A.M. GARY et J.P. SCHWING, BULL. SOC. CHIM. 9 (1972), 3654 - A.M. GARY, E. PIEMONT, M. ROYNETTE et J.P. SCHWING, Anal. Chem. 44, (1972), 198 -

— A.M. GARY, THESE 3ème CYCLE STRASBOURG (1970)), pour des temps de  
20 demi-réaction suffisamment élevés et par spectrophotométrie à flux stoppé pour des temps de demi-réaction plus faibles. Ces deux dispositifs permettent d'obtenir des temps de mélange suffisamment faibles pour ne pas perturber la mesure cinétique. On suit ainsi, après mélange très rapide des réactifs, la variation de concentration  
25 en calcium avec le temps, au cours de la réaction d'échange, par spectrophotométrie en milieu hétérogène à l'aide d'un indicateur de calcium : la murexide (longueur d'onde 495 nm).

La présente invention sera plus aisément comprise à l'aide de l'exemple suivant donné à titre illustratif mais nullement limitatif.

30 Les caractéristiques des échantillons de zéolite 4 A utilisés sont rassemblées au tableau 1 suivant :

TABLEAU I

	:	:	:	:	:	:
5	:	:	Diamètre	:	Surface spé-	:
	:	Echantillon	:	moyen des	:	Capacité
	:	de	:	particules	:	d'échange
	:	zéolite	:	en $\mu\text{m}$	:	des particules
	:		:		:	Morphologie
	:		:		:	mesurée
	:		:		:	mg $\text{CaCO}_3/\text{g}$
	:		:		:	anhydre
10	:	:	:	:	:	:
	:	:	:	:	:	:
	:	A	:	2,8	:	1,9
	:	B	:	2,8	:	1,9
	:	C	:	1,2	:	3,8
15	:	:	:	:	:	:

B et C ont été préparés selon le procédé revendiqué dans le brevet français publié sous le n° 2 376 074 et son addition publiée sous le n° 2 384 716.

20 Les surfaces spécifiques et le diamètre des particules des échantillons de zéolite sont déterminées par le calcul, par analyse statistique des clichés de ces zéolites obtenus au microscope électronique à balayage (M.E.B).

25 Les taux de cristallinité de chacun des trois échantillons de zéolite 4 A utilisés sont supérieurs à 90 %.

30 Les capacités d'échange théoriques de ces trois zéolites sont de 352 mg  $\text{CaCO}_3/\text{g}$  anhydre et le pouvoir d'échange du calcium indiqué au tableau 1 a été déterminé au bout de 15 minutes, en milieu NaCl 3g/l, au moyen d'une électrode spécifique au calcium (ORION 93-20-00). La concentration initiale en calcium utilisée est ici de  $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$  et la concentration en zéolite de 1 g (anhydre)/litre. La température est de 25°C. Le choix du milieu (NaCl 3g/l) a été déterminé par la volonté de faire la mesure dans un milieu de force ionique représentative de celle d'un milieu lessiviel.

35 Selon la méthode décrite ci-dessus, on a déterminé les valeurs constantes  $k_s$  par les trois échantillons A, B, C.

Les mesures cinétiques ont été effectuées à 25°C.

Les concentrations des réactifs mis en jeu dans les mesures cinétiques sont données au tableau 2 ci-après :

TABLEAU 2

	:	:	:	:	:	:	:
	:Echantillon	: Méthode	: TBABr	: TBAOH	: Murexide	: (Ca <sup>2+</sup> ) <sub>0</sub>	:
5	:de zéolite	: d'étude	: mol l <sup>-1</sup>	: mol l <sup>-1</sup>	: mol l <sup>-1</sup>	: mol l <sup>-1</sup>	:
	:	:	:	:	:	:	:
	: A	: C.C.F.	: 0,02	: 2,1.10 <sup>-3</sup>	: 2,38.10 <sup>-5</sup>	: 3,8.10 <sup>-5</sup>	:
	: B(1)	: S.F.S.	: 0,02	: 2,2.10 <sup>-3</sup>	: 10 <sup>-5</sup>	: 2.10 <sup>-5</sup>	:
	: B(2)	: C.C.F.	: 0,02	: 2,1.10 <sup>-3</sup>	: 2,38.10 <sup>-5</sup>	: 3,8.10 <sup>-5</sup>	:
10	: C	: S.F.S.	: 0,02	: 2,2.10 <sup>-3</sup>	: 10 <sup>-5</sup>	: 2.10 <sup>-5</sup>	:
	:	:	:	:	:	:	:

C.C.F. : Cellule à circulation forcée

15 S.F.S. : Spectrophotométrie à flux stoppé

TBABr : bromure de tétrabutylammonium

TBAOH : Hydroxyde de tétrabutylammonium

Les quantités de zéolite mises en jeu dans les mesures cinétiques — sont choisies de façon à ce que la concentration initiale en calcium  
20 ne dépasse pas 30 à 40 % de la capacité d'échange de la zéolite.

Les figures 1 à 4 représentent à titre d'exemple, les variations de  $\ln \text{Ca}^{2+}$  en fonction du temps ainsi obtenues pour les échantillons A, B(1), B(2), et C pour des concentrations en zéolite respectivement de 143, 50, 143, 50 ppm.

25 Ces variations sont linéaires, ce qui vérifie l'hypothèse d'une réaction du premier ordre par rapport au calcium avec une constante de vitesse apparente  $k_{\text{app}}$  donnée par les pentes des droites  $\ln (\text{Ca}^{2+}) = f(t)$ . Cette loi du premier ordre est également vérifiée quand la concentration en zéolite varie dans le domaine considéré et la

30 variation de  $k_{\text{app}}$  avec la concentration en zéolite est une droite passant par l'origine, ce qui montre que la réaction d'échange initial peut être décrite par une loi de vitesse du premier ordre par rapport au calcium et du premier ordre par rapport à la zéolite.

Le tableau 3 donne les valeurs de la constante  $k_s$  des échantil-  
35 lons de zéolites utilisées

TABLEAU 3

	:	:	:	ks	:
	:	Echantillon de zéolite	:	Méthode d'étude	:
	:	:	:	$s^{-1} l m^{-2}$	:
5	:	:	:	:	:
	:	:	:	:	:
	:	A	:	C.C.F.	:
	:	B(1)	:	S.F.S.	:
	:	B(2)	:	C.C.F.	:
10	:	C	:	S.F.S.	:
	:	:	:	:	:

C.C.F. : cellule à circulation forcée.

S.F.S. : spectrophotométrie à flux stoppé.

15

On remarque, que pour l'échantillon B, les deux méthodes C.C.F. et S.F.S. donnent des valeurs voisines et on retiendra la valeur de 0,7.

Ces trois échantillons ont été testés en détergence.

Sur les trois échantillons A, B et C, on a également déterminé les  
20 valeurs du  $t(1/4)$ . Rappelons que selon la DE-AS 2 422 655, il s'agit du temps nécessaire pour échanger le 1/4 des ions représentant la dureté de l'eau (col. 22 - p. 42-43).

Selon la demande précitée, on mesure ce paramètre au moyen d'une électrode spécifique à ions divalents en suivant la concentration en  
25 calcium au cours de la réaction d'échange, en présence d'une concentration en magnésium égale à la moitié de la concentration initiale en calcium (conditions de dureté des eaux américaines). L'utilisation d'une électrode spécifique présente l'inconvénient de perturber fortement la mesure cinétique dans les premières secondes  
30 de la réaction à cause du temps de réponse de l'électrode, c'est pourquoi la demanderesse a jugé préférable d'utiliser la méthode suivante :

Dans une cellule thermostatée à 25°C contenant 100ml d'une suspension de zéolite (0,03 %), on injecte un mélange de calcium et de  
35 magnésium de telle sorte que les concentrations initiales en calcium et en magnésium soient respectivement égales à  $1,37 \cdot 10^{-3}$  et  $0,685 \cdot 10^{-3}$  mol  $l^{-1}$  (concentrations mises en jeu dans le test selon la DE-AS 2 422 655).

On détermine la concentration en calcium à différents instants par dosage de  $\text{Ca}^{2+}$  (absorption atomique) contenu dans la solution obtenue par prélèvement et filtration la plus rapide possible d'un petit volume de solution.

- 5 Les temps nécessaires à l'obtention du quart de l'équilibre d'échange ainsi obtenus pour les échantillons A,B et C sont indiquées au tableau 4.

TABLEAU 4

10	:	:	:
	:	ECHANTILLON	:
	:	DE ZEOLITE	t (1/4) s
	:	:	:
	:	:	:
15	:	A	3
	:	B	3
	:	C	3
	:	:	:

- 20 La différence susceptible d'exister entre ces trois échantillons est à l'intérieur du domaine de l'erreur de mesure.

L'on doit donc considérer que cette mesure, pas plus que celle du pouvoir d'échange, n'est représentative de l'effet en détergence des échantillons A, B et C.

- 25 Afin de mettre en évidence l'effet de la zéolite selon l'invention, on a réalisé les essais d'incrustation suivants :

Pour comparer les performances en incrustation des zéolites A, B et C, on a entrepris une série de cycles de lavage à l'aide d'une formulation détergente à builder mixte TPP/zéolite de composition

- 30 suivante :



	<u>Composants</u>	<u>% en poids</u>
	- Dodécylbenzène sulfonate de sodium linéaire	7,5 %
	- Stéarate de sodium	3 %
5	- Alcool linéaire en C <sub>18</sub> éthoxylé à 12 moles d'oxyde d'éthylène	3 %
	- Alcool linéaire en C <sub>18</sub> éthoxylé à 50 moles d'oxyde d'éthylène	2 %
	- Tripolyphosphate de sodium anhydre	13,75%
	- Zéolite A, B ou C suivant le cas	13,75%
10	- Pyrophosphate de sodium	2 %
	- Phosphate trisodique	0,5 %
	- Silicate de sodium à 20 % d'eau	8,6 %
	- Sulfate de soude	17,5 %
	- Carboxyméthylcellulose	1,5 %
15	- Azurants optiques	0,4 %
	- Enzymes	0,3 %
	- Perborate, 3H <sub>2</sub> O	25 %
	- Silicate de magnésium	1 %
	— - EDTA Na	0,2 %

20

On a effectué des cycles cumulés de lavage en tergotomètre à 60°C. La concentration en lessive mise en jeu est de 6g/l et la dureté de l'eau utilisée est de 32°H.T. (NFT 90 003). Chaque cycle comprend une phase de lavage de 20 min et 3 rinçages en eau dure. Chaque pot du tergotomètre

25 contient douze pièces de coton (réf. 405 Testfabric, dimension 10 x 12 cm). La quantité de solution mise en jeu dans chaque lavage et dans chaque rinçage est de 1 litre par pot.

L'incrustation est ensuite évaluée au bout de 5, 10, 20 et 30 cycles de lavage de la façon suivante :

30 L'analyse des cendres (par fluorescence X) obtenues par calcination des échantillons de tissu montre que l'incrustation est essentiellement constituée par du phosphate pentacalcique  $\text{Ca}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$  et des sels calciques insolubles. Une évaluation de l'incrustation peut donc être donnée par le taux de calcium et le taux de  $\text{Ca}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$

35 (déterminés par dosage du calcium et du phosphore dans les cendres).

0098187

Les masses de calcium et de  $\text{Ca}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$  ainsi déterminées pour 100 g de tissu sont données au tableau suivant :

5	:	:	:	:	:	
	:	Builder	:	N° du cycle	:Masse(g) du composant pour 100 g de tissu :	
	:	:	:	Ca	$\text{Ca}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$ :	
	:	:	:	:	:	
	:	:	5	:	0,27 0,45 :	
10	:	TPP/	:	10	:	0,64 1,43 :
	:	Zéolite A	:	20	:	1,48 3,81 :
	:	:	:	30	:	2,63 7,40 :
	:	:	:	:	:	:
	:	:	5	:	0,17 0,30 :	
15	:	TPP/	:	10	:	0,48 1,04 :
	:	Zéolite B	:	20	:	1,13 2,84 :
	:	:	:	30	:	2,27 6,04 :
	:	:	:	:	:	:
	:	:	5	:	0,25 0,34 :	
20	:	TPP/	:	10	:	0,43 0,92 :
	:	Zéolite C	:	20	:	1,05 2,45 :
	:	:	:	30	:	1,86 4,81 :
	:	:	:	:	:	:

- 25 Les résultats mettent en évidence une réduction significative de l'incrustation quand on passe de la zéolite A à la zéolite B et à l'échantillon C : au bout de 30 cycles de lavages cumulés, les taux de calcium et de  $\text{Ca}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$  sont respectivement abaissés de 14 % et de 18 % quand on passe de la zéolite A à la zéolite B. Dans le cas de l'échantillon
- 30 C, ces taux sont respectivement réduits de 30 à 35 % si on compare à la zéolite A et de 18 et 20 % par rapport à l'échantillon B.

REVENDEICATIONS

1) Zéolite comme auxiliaire de détergence de type A, notamment 4 A caractérisée par le fait qu'elle présente :

- 5 - un diamètre moyen des particules primaires compris entre 0,1 et 10 $\mu$ ,  
- un pouvoir d'échange de cations supérieur à 100 mg CaCO<sub>3</sub>/g de produit anhydre,  
- une constante de vitesse, rapportée à la surface de la zéolite par litre de solution supérieure à 0,15 s<sup>-1</sup> lm<sup>-2</sup> et de préférence  
10 supérieure à 0,25<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> lm<sup>-2</sup>.

2) Zéolite selon la revendication 1, caractérisée par le fait qu'elle présente une constante ks comprise entre 0,4 et 4 s<sup>-1</sup> l m<sup>-2</sup>.

3) Zéolite selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée par le fait qu'elle présente un pouvoir d'échange de cations supérieur à  
15 200 mg CaCO<sub>3</sub>/g de produit anhydre.

4) Zéolite selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait qu'elle présente un diamètre moyen des particules primaires  
compris entre 0,5 et 5 $\mu$ .

5) Zéolite selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée par  
20 le fait que les particules primaires sont agglomérées entre elles.

6) Zéolite selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait qu'elle est agglomérée avec un autre constituant de la lessive.

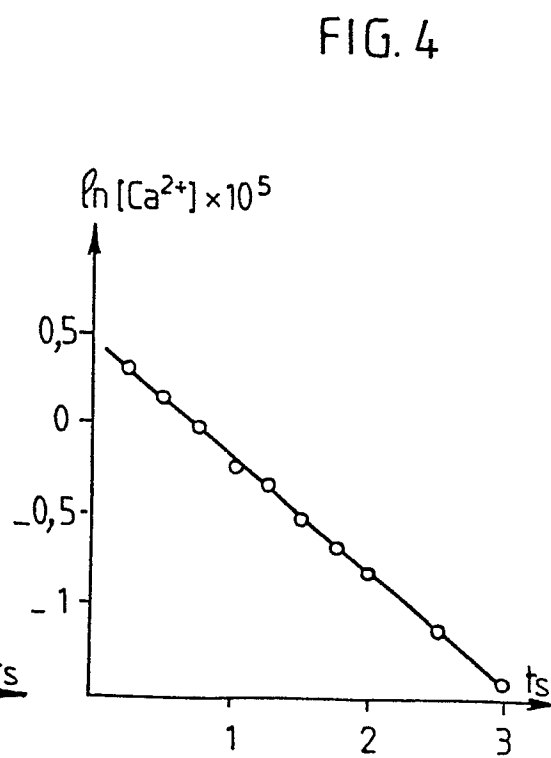
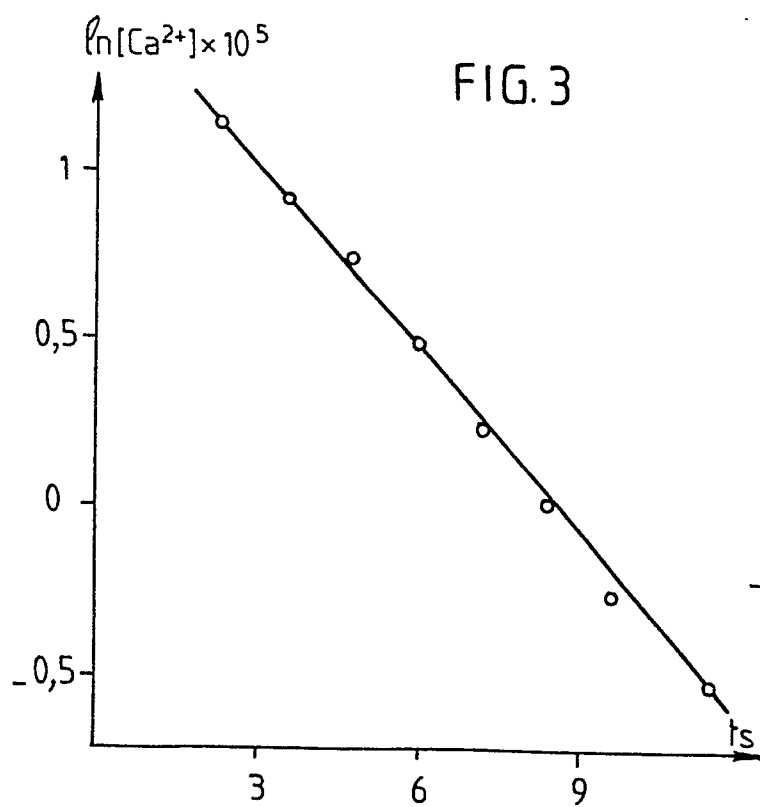
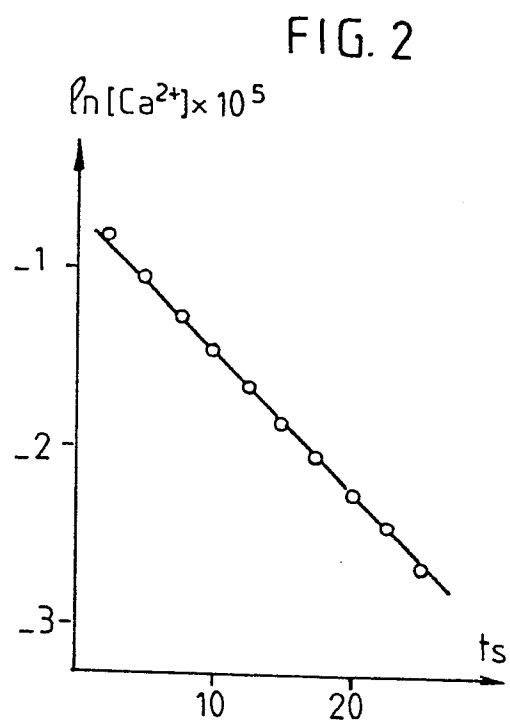
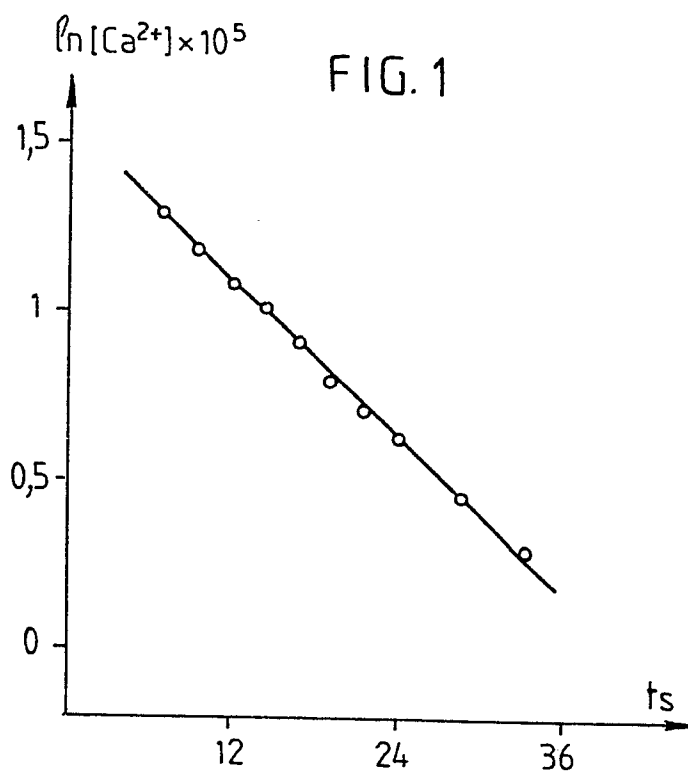
25

30

35

REVENDEICATIONSAUTRICHE

- 1) Procédé de nettoyage à l'aide de compositions lessiviellles renfermant une zéolite de type A, notamment 4A, caractérisé par le fait ladite zéolite présente :
- 5      - un diamètre moyen des particules primaires compris entre 0,1 et 10  $\mu$ ,  
- un pouvoir d'échange de cations supérieur à 100 mg  $\text{CaCO}_3$ /g de produit anhydre,
- 10    - une constante de vitesse, rapportée à la surface de la zéolite par litre de solution supérieure à  $0,15 \text{ s}^{-1} \text{ lm}^{-2}$  et de préférence supérieure à  $0,25 \text{ s}^{-1} \text{ lm}^{-2}$ .
- 2) Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ladite présente une constante  $k_s$  comprise entre 0,4 et
- 15     $4 \text{ s}^{-1} \text{ lm}^{-2}$ .
- 3) Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que ladite zéolite présente un pouvoir d'échange de cations supérieur à 200 mg  $\text{CaCO}_3$ /g de produit anhydre.
- 4) Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par
- 20    le fait que ladite zéolite présente un diamètre moyen des particules primaires compris entre 0,5 et 5  $\mu$ .
- 5) Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que les particules primaires sont agglomérées entre elles.
- 6) Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par
- 25    le fait que la zéolite est agglomérée avec un autre constituant de la lessive.





Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0098187

Numéro de la demande

EP 83 40 1175

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-2 283 220 (PROCTER & GAMBLE) * En entier *	1	C 11 D 3/12
A	FR-A-2 237 839 (PROCTER & GAMBLE) * Revendications *	1	
A	FR-A-2 291 268 (PROCTER & GAMBLE) * Revendications *	1	
A	EP-A-0 000 215 (PROCTER & GAMBLE) * Revendications *	1	
A	EP-A-0 038 591 (PROCTER & GAMBLE) * Revendications *	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 3)
A	US-A-4 210 416 (J. PLAPPER et al.) * Revendications *	1	C 11 D
A	FR-A-2 396 086 (HENKEL) * Revendications *	1	
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 22-09-1983	Examineur GOLLER P.
<div>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</div> <div>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</div> <div>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 &amp; : membre de la même famille, document correspondant</div>			