11) Numéro de publication:

0 132 184

A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 84401373.0

(5) Int. Cl.4: **C 11 D 3/48** C 11 D 3/395, C 11 D 3/37

(22) Date de dépôt: 28.06.84

(30) Priorité: 08.07.83 FR 8311426

(43) Date de publication de la demande: 23.01.85 Bulletin 85/4

(84) Etats contractants désignés: AT BE CH DE GB IT LI LU NL SE Demandeur: Société Chimique des Charbonnages S.A. **Tour Aurore Place des Reflets** F-92080 Paris La Défense Cédex 5(FR)

(72) Inventeur: Scotte, Pierre 7 avenue des Coteaux F-31499 Toulouse(FR)

(74) Mandataire: Rieux, Michel C d F Chimie S.A. Service Propriété Industrielle Tour Aurore Place des Reflets Cédex no. 5 F-92080 Paris la Defense 2(FR)

(54) Nouvelles compositions de lessive convenant pour le lavage de la vaisselle en machine à laver.

(57) Nouvelles compositions de lessive convenant pour le lavage de la vaisselle en machine à laver.

Elles contiennent comme agent de désinfaction de l'acide trichloroisocyanurique enrobé à l'aide d'une cire de polyéthylène utilisée à raison de 0,5 à 10% en poids par rapport au poids de l'acide.

Application au lavage de la vaisselle en machine à laver.

La présente invention concerne de nouvelles compositions de lessive convenant pour le lavage de la vaisselle en machine à laver, et leur procédé de préparation.

Le lavage de la vaisselle en machine fait intervenir à la fois l'action détergente de la lessive et l'action mécanique de l'eau. En dehors de son action détergente, la lessive doit aussi posséder un pouvoir desinfectant et des propriétés adoucissantes de l'eau. Il est donc nécessaire que la lessive ait une forte détergence mais aussi une composition telle qu'elle ne provoque pas la formation de mousses nuisibles à l'action mécanique de l'eau.

C'est pourquoi les compositions de lessive sont constituées de façon connue:

- d'un agent adoucissant généralement choisi dans la classe des polyphosphates. Parmi les polyphosphates utilisés, on peut citer le tripolyphosphate de sodium, l'hexamétaphosphate de sodium, le pyrophosphate de sodium, ainsi que les polyphosphates de potassium correspondants.
- d'un agent alcalinisant qui est constitué par un sel de sodium contenant un métasiélicate de sodium sous sa forme anhydre ou sous sa forme pentahydrate. De façon connu le silicate de sodium peut être partiellement remplacé par du carbonate de soude, du sulfate de sodium, ou de la soude,
- d'un agent tensio-actif non moussant du type non ionique choisi parmi les classes de produits suivants : alcools linéaires éthoxylés, condensat d'oxyde d'éthylène sur l'oxyde de propylène, oxyalcoyl amines, polyéthoxyéthers d'alcools gras, alkyl phénols éthoxylés ou esters phosphoriques d'alcools gras. De préférence, pour des raisons d'efficacité, de biodégradabilité et de coûts, on choisit un agent tensio-actif de la classe des alcools linéaires éthoxylés,
 - et d'un agent de désinfection.

L'agent de désinfection utilisé qui libère du chlore actif est généralement un produit chloré solide, le plus souvent un sel de sodium ou de potassium de l'acide dichloroisocyanurique. Jusqu'à présent on utilisait dans la pratique, soit un dichloroisocyanurate de sodium anhydre titrant 63 % de chlore actif, soit un dichloroisocyanurate, de sodium dihydrate titrant

0132184

56 % de chlore actif, soit un dichloroisocyanurate de potassium anhydre titrant 59 % de chlore actif, soit un dichloroisocyanurate de potassium monohydrate titrant 56 % de chlore actif, soit un dichloroisocyanurate de calcium tétrahydrate titrant 56 % de chlore actif. Le chlore actif 5 est défini comme étant le pouvoir oxydant dû au chlore positif. Pour mieux comprendre à quoi correspond le chlore positif il faut rappeler que le chlore présent dans les dérivés chlorés décrits ci-dessus est fixé sur l'atome d'azote et s'y trouve sous la forme du degré d'oxydation + 1, c'est-à-dire Cl⁺. Lors du processus d'oxydo-réduction un ion Cl⁺ se combine 10 à deux électrons pour passer au stade Cl⁻ (chlorure). Il y a libération de deux équivalents d'oxydants qui correspondent à 71 g de chlore élémentaire bien que la masse atomique ne soit que de 35,5. Ceci veut également dire qu'un atome de Cl⁺ a le même pouvoir oxydant qu'une molécule de chlore élémentaire Cl2.

Parmi les autres agents de désinfection chlorés de la famille des chloroisocyanuriques, il en existe un : l'acide trichloroisocyanurique qui titre près de 91 % de chlore actif. Il serait donc avantageux de pouvoir utiliser ce composé étant donné son pourcentage élevé en chlore actif. Malheureusement, jusqu'à présent son emploi n'était pas possible car il présente une trop grande réactivité vis à vis des autres constituants des compositions de lessives en particulier vis à vis des agents tensio-actifs, ce qui rend les lessives contenant de l'acide trichloroisocyanurique instables au stockage car elles perdent à la fois des quantités importantes de chlore et de tensio-actifs par destruction mutuelle.

On a maintenant trouvé le moyen de stabiliser l'acide trichloroisoz cyanurique, en particulier de le stabiliser pour la fabrication de compositions de lessives stables au stockage convenant pour le lavage de la vaisselle en machines à laver.

La présente invention concerne une nouvelle composition de lessive convenant pour le lavage de la vaisselle en machine à laver contenant un agent adoucissant choisi parmi les polyphosphates, un agent alcalinisant choisi parmi les sels de sodium, contenant du metasilicate de sodium, un agent tensio-actif non ionique et un dérivé chloroisocyanurique caractérisé par le fait que le dérivé chloroisocyanurique utilisé est l'acide trichloroisocyanurique enrobé à l'aide d'une cire de polyéthylène utilisée à raison de 0,5 à 10 % en poids par rapport au poids de l'acide.

On a trouvé que les cires de polyéthylène étaient compatibles avec l'acide trichloroisocyanurique. De plus, elles permettent en utilisant des doses relativement faibles d'obtenir une bonne stabilisation de l'acide. Par ailleurs, elles sont dispersibles dans les conditions de lavage, c'est-à-dire 5 dans les milieux aqueux ayant une température de 50 à 65° C.

Les cires de polyéthylène sont constituées par des polyéthylènes ayant un poids moléculaire moyen d'environ 2500, un bas point de fusion inférieur à 70° C, un point de goutte de 70 à 80° C et une densité de 0,86 à 0,88. Elles sont utilisées à raison de 0,5 à 10 % en poids par rapport à 10 l'acide trichloroisocyanurique et de préférence à raison de 3 à 5 % en poids. Au-delà de 5 % des difficultés pour la mise en oeuvre de l'enrobage apparaissent et il est nécessaire d'ajuster les conditions de l'enrobage.

La mise en oeuvre de quantité a supérieures à 10 % n'apporte pas d'amélioration sensible de la stabilité au stockage des compositions de 15 lessive; l'utilisation de quantités inférieures à 0,5 % conduit à une stabilisation de l'acide non significative.

Les compositions de lessive, objet de l'invention sont fabriquées en réalisant préalablement l'enrobage de l'acide trichloroisocyanurique à l'aide des cires de polyéthylène. Cet enrobage est effectué dans 20 n'importe quel mélangeur industriel, tel que mélangeur à tambour, de préférence un mélangeur muni d'un dispositif de chauffage. Il est aussi possible d'utiliser un mélangeur tournant du type bétonnière dans lequel on pulvérise la cire fondue sur l'acide chauffé à une température voisine de 50° C. La température de mise en oeuvre permet une bonne répartition 25 des cires de polyéthylène qui se solidifient au refroidissement. L'acide trichloroisocyanurique enrobé de cire est ensuite mélangé dans un autre mélangeur avec les autres constituants de la lessivé.

Les quantités des différents constituants utilisés pour la fabrication des nouvelles compositions de lessive, objet de l'invention, sont 30 utilisées dans des rapports pondéraux classiques. L'agent adoucissant choisi parmi les polyphosphates est utilisé à raison de 25 à 60 % en poids et de préférence de 40 à 50 % en poids par rapport au poids de la composition. L'agent alcanisant choisi parmi les silicates de sodium est utilisé à raison de 30 à 70 % en poids et de préférence de 40 à 60 % en poids par rapport au poids de la composition. De façon connue le silicate de sodium

peut être partiellement remplacé par du carbonate de soude, du sulfate de sodium ou de la soude. L'agent tensio-actif non ionique est mis en oeuvre à raison de 0,5 à 4 % en poids et de préférence à raison de 1 à 3 % en poids par rapport au poids de la composition. L'acide trichlo-5 roisocyanurique enrobé à l'aide de cires de polyéthylènes est employé à raison de 0,5 à 5 % en poids et de préférence 1 à 3 % en poids par rapport au poids de la composition.

Les exemples suivants illustrent la présente invention.

EXEMPLE 1

On stabilise au préalable de l'acide trichloroisocyanurique à l'aide de cires de polyéthylène de la façon suivante :

L'acide est chauffé à une température de 50°C puis est mis dans un mélangeur tournant. Durant la rotation du mélangeur, on pulvérise dessus à l'aide d'un pistolet des cires de polyéthylène. La température de mise le noeuvre permet une bonne répartition des cires qui se solidifient au refroidissement. Les cires de polyéthylène utilisées ont un point de fusion inférieur à 70°C, un point de gouttes de 70 à 80°C et une densité de 0,86 à 0,88. On réalise divers mélanges d'acide et de cires en mettant en oeuvre des pourcentages variables de cires de polyéthylène. Les mélanges ainsi 20 obtenus sont utilisés pour la fabrication de compositions de lessive.

On prépare des lessives ayant la composition suivante (les parties sont exprimées en parties en poids):

- tripolyphosphate de sodium : 50 parties,
 - métasilicate de sodium (anhydre ou hydraté 5 $\rm H_2O$) : 50 parties
- 25 PLURAFAÇ RA 43 (tensio-actif non ionique éthoxylé fabriqué par la Société PCUK): 2 parties.
 - acide trichloroisocyanurique enrobé de cires de polyéthylène : 2 parties.

On réalise d'abord le pré-mélange du tripolyphosphate de sodium 30 avec le tensio-actif non ionique dans un mélangeur de type tournant. Au bout de 20 minutes on obtient un mélange homogène. On ajoute ensuite le méta-silicate dans le mélangeur et au bout de 20 minutes on ajoute l'acide trichloroisocyanurique enrobé. L'ensemble est alors laissé dans le mélangeur tournant pendant 20 minutes. Le pourcentage de chlore dosé 35 par iodométrie dans la composition de lessive est alors de 1,65 %.

La composition de lessive ainsi obtenue est mise dans des sacs plastiques fermés par un lien non hermétique. Les sacs sont stockés dans une étuve à ambiance contrôlée dans les conditions suivantes :

- température : 42° C,
- humidité relative : 85 %

Des échantillons sont prélevés après une durée de stockage comprise entre 2 et 3 mois et le chlore restant est analysé par iodométrie. Le tableau 1 indique les résultats obtenus après 80 jours de stockage pour des compositions de lessive préparées soit à partir de métasilicate de sodium anhydre, soit à partir de métasilicate de sodium pentahydrate et à partir d'acide trichloroisocyanurique enrobé à l'aide de cires de polyéthylène utilisées dans des pourcentages (en poids) variables. Les résultats concernant le chlore restant sont exprimés en pourcentages par rapport au chlore initial.

TABLEAU 1

| | · | | | |
|---|---|---|--|--|
| Acide trichloroiso- cyanurique | Composition de lessive contenant du métasili- cate de sodium anhydre % de chlore restant | Composition de lessive contenant du métasili- cate de sodium penta- drate Z de chlore restant | | |
| Non enrobé par les cires de polyéthylène | 10 | 10 | | |
| Enrobé avec 0,3 % de cires de polyéthylène | 23 | 22 | | |
| Enrobé avec 0,6 % de cires de polyéthylène | 25 | 22,5 | | |
| Enrobé avec 1/4 % de cires de polyéthylène | 56 | 24 | | |

EXEMPLE 2

L'exemple l'est répété en mettant en oeuvre de l'acide trichloroisocyanurique enrobé avec diverses quantités de cires de polyéthylène et le dosage du chlore restant est réalisé après 70 jours de stockage. Le tableau 2 résume les résultats obtenus.

TABLEAU 2

| Acide trichloroisocyanurique | Composition de lessive contenant du métasili-cate de sodium anhydre Z de chlore restant | Composition de lessi ve contenant du méta silicate de sodium pentahydraté Z de chlore restant 20 | | |
|---|--|---|--|--|
| Non enrobé par les cires de polyéthylène | 40 | | | |
| Enrobé avec 2 % de cires de polyéthylène | 54 | | | |
| Enrobé avec 3 % de cires de polyéthylène | 60 | 37,5 | | |
| Enrobé avec 5 % de cires de polyéthylène | 7,5 | 39 | | |

REVENDICATIONS

- Nouvelle composition de lessive convenant pour le lavage de la vaisselle en machine à laver, contenant un agent adoucissant choisi parmi les polyphosphates, un agent alcalinisant choisi parmi les sels de sodium contenant du métasilicate de sodium, un agent tensio-actif non ionique et un dérivé chloroisocyanurique caractérisé par le fait que le dérivé chloroisocyanurique utilisé est l'acide trichloroisocyanurique enrobé à l'aide d'une cire de polyéthylène utilisée à raison de 0,5 à 10 % en poids par rapport au poids de l'acide.
- 2) Nouvelle composition selon la revendication l. caractérisée par le fait que l'acide trichloroisocyanurique est enrobé à l'aide d'une cire de polyéthylène utilisée à raison de 3 à 5 % en poids.
- 3) Procédé de préparation des nouvelles compositions de lessive convenant pour le lavage de la vaisselle en machine à laver caractérisé par le fait que l'on enrobe au préalable l'acide trichloroisocyanurique à l'aide des cires de polyéthylène et que l'acide trichloroisocyanurique enrobé est ensuite mélangé aux autres constituants de la lessive.
- 4) Procédé de préparation de nouvelles compositions de lessive selon la revendication 3. caractérisé par le fait que l'on pulvérise la cire fondue sur l'acide trichloroisocyanurique chauffé à 50° C.



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 84 40 1373

| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoir des parties pertinentes | | oin Revend cat | evend cation concernée | | |
|----------------|---|-------------------------------------|--|---------------------------|---|-------------------------------------|
| A | US-A-3 108 078 | (H.E. WIXON) | | | C 11 C 11 C 11 | D 3/39 |
| A | US-A-4 126 717 | - (L.R. MAZZOI | .A) | | | |
| A | US-A-3 703 470 | - (W.R. BRENNA | 7N) | | | |
| A | EP-A-0 054 094 | - (EKA AB) | | | | |
| | | ••• ••• | | | | |
| | | | | | | |
| | | | | | | ES TECHNIQUES RCHES (Int. Cj. 3) |
| | | | | | C 11 | D |
| | | | | | | _ |
| | | | | | | |
| | | | | | | |
| | | | | | | |
| | | | | | | |
| Le | présent rapport de recherche a été ét | tabli pour toutes les reven | dications | | | |
| | Lieu de la recherche LA HAYE | Date d'achèvement 16-10- | | GOLLER | Examina P. | a:eur |
| X : p Y : p | CATEGORIE DES DOCUMENT articulièrement pertinent à lui seu articulièrement pertinent en coml utre document de la même catégo rrière-plan technologique ivulgation non-écrite ocument intercalaire | TS CITES II binaison avec un Grie | : théorie ou pr : document de date de dépô): cité dans la d : cité pour d'a | t ou après ce: lemande | se de l'inve eur, mais p ite date | ention oublié à la |