

12 **FASCICULE DE BREVET EUROPÉEN**

45 Date de publication du fascicule du brevet:
21.09.88

51 Int. Cl.: **C 11 D 1/66, C 11 D 3/22,**
C 11 D 7/06

21 Numéro de dépôt: **84402706.0**

22 Date de dépôt: **21.12.84**

54 **Additif pour bains de nettoyage alcalins, produit complet le contenant et utilisation.**

30 Priorité: **23.12.83 FR 8320715**

43 Date de publication de la demande:
10.07.85 Bulletin 85/28

45 Mention de la délivrance du brevet:
21.09.88 Bulletin 88/38

84 Etats contractants désignés:
BE DE GB NL SE

56 Documents cités:
EP-A-0 075 995
FR-A-2 017 240
US-A-3 839 318
US-A-4 147 652
US-A-4 230 592
US-A-4 488 981

Le dossier contient des informations techniques présentées postérieurement au dépôt de la demande et ne figurant pas dans le présent fascicule.

73 Titulaire: **COMPAGNIE FRANCAISE DE PRODUITS INDUSTRIELS, 28, Boulevard Camélinat, F-92233 Gennevilliers (FR)**

72 Inventeur: **Schapira, Joseph, 32, rue Miollis, F-75015 Paris (FR)**
Inventeur: **Vincent, Jacques, 2, rue des Closeaux, F-78750 Mareil Marly (FR)**
Inventeur: **Schild, Jacques, 9, rue Léonard de Vinci, F-92230 Gennevilliers (FR)**

74 Mandataire: **Ayache, Monique, CABINET PLASSERAUD 84, rue d'Amsterdam, F-75009 Paris (FR)**

EP 0 148 087 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

L'invention concerne un additif au moins dans une large mesure biodégradable, pour bains de nettoyage alcalins.

5 Plus précisément l'invention concerne l'utilisation d'un additif synthétique très peu ou non moussant, dans la plupart des cas pourvu de pouvoir antimosse et, au moins dans une large mesure, biodégradable, dans les bains de nettoyage alcalins, notamment pour le nettoyage des bouteilles en verre.

Dans la grande majorité des cas, les bouteilles en verre sont nettoyées en machine à laver avec des solutions de soude titrant de 0,5 à 3 % et à des températures de 45 à 95°C.

10 Les machines possèdent plusieurs bains réglés à des températures différentes pour éviter les chocs thermiques.

Il est connu que l'alcalinité des bains conjuguée aux variations de température provoque la précipitation de certains sels minéraux normalement présents dans l'eau et par suite un entartrage de la machine nuisible sur le plan des échanges thermiques et sur le plan bactériologique ainsi que la formation de voiles blancs sur le verre, tellement adhérents et résistants que des bouteilles se trouvent quelquefois inutilisables.

15 Comme la séquestration totale de la dureté de l'eau des différents bains n'est pas acceptable sur le plan économique, qu'en outre la qualité de l'eau peut varier d'une région à une autre, et pour une même région, en fonction du temps, et qu'enfin certains composés chimiques bien connus de l'homme de l'art sont capables, soit de séquestrer la dureté de l'eau à une dose sub-stoéchiométrique, soit de précipiter cette dureté sous forme non adhérente mais qu'en fait, soit ces composés sont hydrolysables dans les conditions normales de lavage, soit ont des effets variables en fonction des conditions particulières rencontrées (gradients de température, analyse exacte de l'eau, salissures, etc), on attend d'un additif pour bains de nettoyage alcalins, notamment à base de soude, qu'il empêche l'adhérence des sels de dureté sur la machine comme sur les bouteilles.

25 Comme par ailleurs on observe une diminution de l'alcalinité des différents bains due à plusieurs facteurs tels que réaction chimique sur les salissures, carbonation par le gaz carbonique atmosphérique, entraînement par les bouteilles au cours de leur passage d'un bain au bain suivant jusqu'aux rinçages finals, en première approximation on estime que la consommation d'additif est proportionnelle à celle de la soude ce qui se vérifie dans la majorité des cas pratiques. Comme certains bains de lavage sont utilisés pendant des durées allant d'une semaine à un mois ou plus, les bains sont réajustés en soude et en additif, ce qui impose que l'additif doit être chimiquement stable dans un bain de soude titrant de 0,5 à 3 % et à des températures de 45 à 95°C, pendant une durée suffisante.

30 Outre la stabilité chimique dans les bains titrant de 0,5 à 3 % de soude et à des températures de 45 à 95°C, on peut être amené à souhaiter que l'additif présente une stabilité chimique au stockage en présence de soude caustique en paillettes ou en perles dans le cas où on formulerait un produit alcalin commercial complet, c'est-à-dire prêt à l'emploi, ou encore on peut souhaiter que l'additif soit stable chimiquement au stockage et soluble ou émulsionnable dans de la soude en solution concentrée contenant 15 à 30 % d'hydroxyde de sodium, pour le cas où on formulerait une solution alcaline commerciale complète, c'est-à-dire prête à l'emploi.

40 Il est quelquefois souhaitable également de pouvoir mélanger, sur le site d'utilisation, une lessive de soude titrant de 15 à 30 % avec l'additif et d'obtenir une solution ou une émulsion suffisamment stable pour que le mélange ainsi constitué puisse être stocké au-moins huit heures sans déphasage de façon à permettre des appoints dans différentes machines à laver à l'aide d'une conduite unique, évitant ainsi d'avoir recours à des conduites séparées et par suite à une installation plus complexe.

45 L'intérêt des solutions alcalines commerciales prêtes à l'emploi réside dans la commodité de mise en oeuvre, à l'aide de pompes et de compteurs automatiques, et surtout dans la sécurité du personnel tenu ainsi à l'écart de la soude caustique extrêmement dangereuse à manipuler. Les machines à laver qui existent sur le marché, très diverses, sont conçues pour nettoyer plusieurs milliers à plusieurs dizaines de milliers de bouteilles par heure.

50 Une des qualités souhaitées pour l'additif est en outre d'accélérer l'action de la soude en faisant appel à la tensio-activité.

L'expérience industrielle montre que dans certains cas, c'est le décollement des étiquettes qui constitue l'étape limitante du lavage et cela en fonction des types de colles et de papiers rencontrés, dans d'autres cas, c'est la présence de tanins, de pulpe de fruits, de bière ou de sirop de sucre séché ou encore la présence d'étiquettes ou de stagnoles en aluminium qui doivent être à la fois décollées et dissoutes. Le ou les agents tensio-actifs choisis doivent donc satisfaire à tous les critères déjà évoqués et optimiser l'action de la soude dans les conditions de doses et de températures fixées.

On peut aider aux nettoyages difficiles ou au bon décollement des étiquettes en augmentant la pression des jets et/ou leur durée d'action.

60 Dans ce dernier cas, on ralentit la marche de la machine, ce qui n'est pas souhaitable, et dans le premier cas, la turbulence provoque de la mousse, et par suite, un débordement du bain, un mauvais contact entre le bain et la verrerie et la cavitation des pompes.

On attend donc de l'additif, et notamment du ou des agents tensio-actifs qu'il contient, une absence de pouvoir moussant et de préférence un bon pouvoir anti-mousse pour combattre la mousse provoquée par un bain enrichi en salissures et soumis à de fortes turbulences.

65 Un certain nombre d'agents tensio-actifs utilisés seuls ou en mélange ont été proposés pour satisfaire à

cette dernière contrainte. Il s'agit d'agents tensio-actifs non ioniques comme par exemple des alcoylphénols ou des alcools gras oxyalcoylènes obtenus par réaction d'un alcool gras avec l'oxyde d'éthylène et/ou l'oxyde de propylène. Souvent, leur fonction alcool terminale est bloquée, par exemple par un groupement éther, par réaction entre cette fonction alcool et un éther du type chlorométhylméthyl-éther ou ils sont condensés par

cétalisation entre les fonctions alcool terminales de deux de leurs molécules et une fonction aldéhyde, par exemple la fonction aldéhyde de l'acétaldéhyde, ce qui leur confère un meilleur pouvoir anti-mousse et/ou une meilleure stabilité chimique dans les bains de nettoyage.

Toutefois, ces produits ne sont pas satisfaisants car ils ne sont pas biodégradables, notamment vis-à-vis de la norme NFT 73270 (mai 1983), probablement parce que le groupement terminal (éther, cétal ou autre) n'est pas attaquant par les enzymes des boues biologiques telles que le co-enzyme A.

Une contrainte supplémentaire pour l'additif, notamment pour l'agent tensio-actif qu'il contient, est donc d'être biodégradable.

De plus, le responsable d'une ligne d'embouteillage est attentif à la qualité du nettoyage caractérisée par des bouteilles propres, brillantes, bien rincées et exemptes de bactéries, mais il se préoccupe aussi de la consommation de soude évaluée aux 100 cols, c'est-à-dire de la quantité de soude et d'additif ou de produit complet consommée pour laver efficacement 100 bouteilles.

Il est donc souhaitable que l'additif, par un choix précis d'agents tensio-actifs, permette un excellent "essorage" des bouteilles en milieu fortement alcalin (0,5 à 3 % de soude, 45 à 95°C) pour limiter l'entraînement du bain par les bouteilles et permette également un excellent rinçage dans les bains de rinçage faiblement alcalins ou neutres qui précèdent le rinçage final pour éviter les coulures ou les gouttelettes qui, une fois sèches, sont inesthétiques.

Il va de soi que de nombreuses applications du nettoyage alcalin autres que la bouteillerie nécessitent de satisfaire à tout ou partie de l'ensemble des contraintes évoquées jusqu'ici et sont concernées par la présente invention, que ce soit le nettoyage alcalin à chaud ou à froid des fumoirs en salaison, des tunnels de cuisson en poissonnerie, des friteuses, les nettoyages ou dégraissages en métallurgie, ou les bains alcalins d'épluchage chimique des fruits et légumes.

On connaissait certes déjà des agents tensio-actifs biodégradables tels que des hétérosides résultant de la condensation d'oses avec des alcanols, ou alcoylosides, à longue chaîne alcoyle (chaîne comportant 8 à 10 atomes de carbone par exemple). Ces alcoylosides, bien que possédant de bonnes propriétés tensio-actives sont d'une part moussants, voire même très moussants, dans l'eau et les solutions alcalines et d'autre part ne permettent pas d'y solubiliser d'autres agents tensio-actifs tels que ceux utilisés notamment pour combattre la mousse ce qui interdit leur utilisation dans le cadre de la présente invention.

De façon surprenante et tout à fait inattendue, la société demanderesse a établi que, contrairement à leurs homologues supérieurs, les alcoylosides à courte chaîne alcoyle sont très peu ou pas moussants dans l'eau et les solutions alcalines et sont en outre capables d'y solubiliser d'autres agents tensio-actifs qui y sont normalement insolubles et ceci tout en conservant de très bonnes propriétés tensio-actives.

Partant de cette constatation, la société demanderesse, grâce à des essais en laboratoire et des essais industriels, a mis au point un additif pour bains de nettoyage alcalins qui satisfait à la majorité des contraintes évoquées plus haut, sinon à leur totalité.

La demande de brevet FR-A-2 017 240 concerne la préparation d'alcoyl-oligosaccharides à longue chaîne. Ce document fait référence à la préparation d'alcoyl(inf.)-glucosides, en particulier un butylglucoside, en tant qu'intermédiaires de synthèse.

Bien loin de proposer l'utilisation de ces intermédiaires en tant qu'agents tensio-actifs, ce document indique au contraire, page 1, lignes 30 à 32 que les alcoyl-maltosides obtenus partir d'alcools en C₁ à C₅ ("alcool méthylique à alcool isoamylique") ne sont pas des surfactifs.

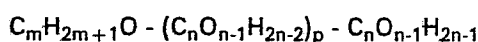
La demande de brevet EP-A-0 136 844 qui revendique une priorité US du 6 septembre 1983 et a été publiée le 10 avril 1985, vise l'utilisation d'alcoylglucosides à courte chaîne alcoyle pour réduire la viscosité et éviter une séparation de phases dans des détergents liquides aqueux. Ce document ne prévoit pas l'utilisation possible de tels produits comme agents tensio-actifs présentant une activité détergente et anti-mousse dans des bains de nettoyage alcalins comprenant de la soude et/ou de la potasse en solution aqueuse.

L'additif pour bains de nettoyage alcalins selon l'invention est caractérisé en ce qu'il contient au moins un agent tensio-actif du type alcoyloside, de préférence n-alcoyloside, avec une chaîne alcoyle ayant de 1 à 5 atomes de carbone, de préférence de 3 à 5 atomes de carbone, fixée par une fonction éther sur un monomère ou un polymère d'ose ayant par motif 5 ou 6 atomes de carbone.

Dans les alcoylosides utilisés selon l'invention, les oses, de formule générale (CH₂O)_n, peuvent être des pentoses (n=5) ou des hexoses (n=6) et peuvent renfermer la fonction cétone (cétose) ou la fonction aldéhyde (aldose). Ils peuvent en outre être cyclisés sous la forme α ou β et être condensés sous forme de polyholosides.

Ces alcoylosides ont la propriété d'abaisser la tension superficielle de l'eau, par exemple jusqu'à 0,04 N/m pour le n-butylglucoside en solution aqueuse à 1 % en poids et d'être des agents mouillants très peu ou pas moussants conférant aux bains de nettoyage des propriétés filmogènes. Ils permettent de solubiliser des agents tensio-actifs normalement insolubles dans l'eau et/ou dans les solutions alcalines et dont la présence dans les bains alcalins peut être souhaitée, par exemple pour combattre la mousse éventuelle.

Les alcoylosides utilisés selon l'invention répondent donc de préférence à la formule générale (I):

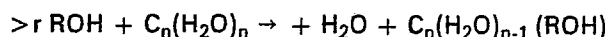


dans laquelle:

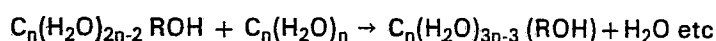
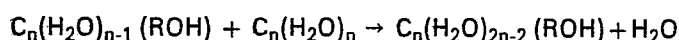
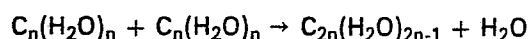
- m représente un nombre entier de 1 à 5 de préférence de 3 à 5;
- n représente 5 ou 6; et
- p est 0 ou un nombre entier de 1 à 10, de préférence 0 ou un nombre entier de 1 à 5.

Les alcoylosides de formule générale (I) peuvent être obtenus par exemple par réaction de l'alcool correspondant à la chaîne alcoyle $C_m H_{2m+1}$ avec un monomère ou un polymère d'ose tel que défini plus haut ou un mélange d'au moins deux composés de ce type, en présence d'acide chlorhydrique anhydre.

- Parmi les réactions possibles, on peut citer:
l'alcoylation



- ainsi que des réactions secondaires de condensation



ce qui signifie qu'en fait, dans la plupart des cas sinon dans tous, le produit obtenu est un mélange de différents composés répondant à la formule générale (I).

Un tel mélange peut également comporter des composés ayant simultanément, dans leur molécule, des motifs pentose et des motifs hexose si on fait réagir l'alcool choisi avec un mélange de ces deux oses à l'état de monomères et/ou de polymères et/ou copolymères: pour simplifier, ces composés seront également dans ce qui suit, appelés "composés de formule générale I".

Les proportions relatives des différents composés de formule générale (I) dépendent essentiellement d'une part, des partenaires de la réaction et d'autre part, des conditions de celle-ci.

Ainsi la chaîne alcoyle peut se fixer sur un monomère ou un polymère de sucre, l'alcoylation et la polymérisation pouvant s'effectuer en α ou en β selon la conformation de l'hydrate de carbone et cette réaction conduit en général à un mélange. Il est commode de caractériser le produit résultant par le rapport moléculaire global chaînes alcoyle/motifs de sucre exprimés en motifs d'ose (pentose ou hexose).

Cette caractérisation peut avantageusement être effectuée au moyen de la résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton qui permet de compter les hydrogènes de chaque espèce, c'est-à-dire ceux du type CH de la chaîne alcoyle, ceux du type CH de la chaîne "sucre" et, selon le solvant utilisé D_2O , $CDCl_3$ ou autre, éventuellement aussi les hydrogènes du type OH correspondent aux "sucres".

Le tableau qui suit met en évidence la différence de pouvoir moussant entre un alcoyloside à chaîne courte utilisable selon l'invention, à savoir un n-butylglucoside ayant un rapport global alcoyle/motif glucose de 1/1,9 et un alcoyloside à chaîne longue à savoir un n-octylglucoside ayant un rapport global alcoyle/motif glucose de 1/1, préparés selon le procédé décrit plus haut.

	rapport global alcoyle/ose en mole	aspect des solutions aqueuses à 70°C	solubilité dans NaOH à 25 % à 20°C	pouvoir moussant
n-alcoyloside				
n-butylglucoside	1/1,9	liquide limpide	soluble	non moussant
n-octylglucoside	1/1	liquide limpide	soluble	très moussant

L'additif pour bains de nettoyage alcalins selon l'invention peut contenir, outre un ou plusieurs alcoylosides de formule générale (I), d'autres composés complétant et/ou améliorant l'action du composant alcalin du bain, notamment la potasse ou de préférence la soude, choisis selon les conditions particulières du nettoyage prévu et/ou les effets particuliers recherchés.

Ainsi, pour l'utilisation dans les cas où l'eau est particulièrement "dure", l'additif selon l'invention comprend en outre un agent séquestrant de dureté de l'eau tel que par exemple de l'acide éthylènediaminetétracétique (EDTA), du gluconate de sodium ou du tripolyphosphate de sodium. La proportion du ou des agent(s) séquestrant(s) dépend essentiellement de la dureté de l'eau.

Par ailleurs, pour conférer à l'additif un pouvoir antimousse plus important et/ou améliorer sa capacité d'essorage, on lui ajoute avantageusement un ou plusieurs agents tensio-actifs dérivés de l'oxyde d'éthylène et/ou de l'oxyde de propylène tels que notamment un alcool gras oxyéthyléné puis oxypropyléné dont l'hydroxyle terminal est libre ou bloqué, par exemple par une fonction éther ou acétal comme indiqué plus haut, un condensat d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène sur l'éthylènediamine ou un agent tensio-actif

supposé être une amine à courte chaîne condensée avec de l'oxyde d'éthylène et de l'oxyde de propylène tel que par exemple le produit commercialisé par la société BASF sous la dénomination LUTENSOL LSV®.

Le rapport en poids du ou des agents tensio-actifs dérivés de l'oxyde d'éthylène et/ou de l'oxyde de propylène à l'alcoyloside ou aux alcoylosides est de 1/1 à 1/30, de préférence de 1/5 à 1/10.

5 Les condensats d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène ne sont pas biodégradables et pour la plupart ils ne sont pas solubles dans l'eau ou dans les solutions alcalines. De façon surprenante, les alcoylosides de formule générale (I) aident à leur dissolution ou à leur émulsion dans des solutions de soude à 15-30 %

10 De plus, la bonne biodégradabilité des alcoylosides permet d'obtenir un mélange qui globalement, compte tenu des proportions de chaque espèce et de leur biodégradabilité propre, est biodégradable à environ 90 %, ce qui, dans la majorité des cas, est suffisant au regard notamment des exigences légales.

Enfin, l'additif selon l'invention peut comprendre en outre, si nécessaire, d'autres agents, notamment des agents tensio-actifs, dont la nature et la proportion sont compatibles avec les qualités recherchées pour l'additif. En tant que tels agents on peut citer notamment des produits bien solubles dans la soude concentrée et augmentant le pouvoir mouillant tels que des agents tensio-actifs du type imidazoline ou ester phosphorique

15 L'additif selon l'invention est utilisé pour compléter les bains de nettoyage alcalins, notamment à base de potasse ou de préférence de soude, de telle sorte que le poids total d'alcoyloside(s) soit de 0,2 à 10 %, de préférence de 0,5 à 5 % du poids de l'agent alcalin.

Selon un mode avantageux de réalisation de l'invention, on réalise un produit complet pour bains de nettoyage alcalins contenant l'agent alcalin et les constituants de l'additif.

20 L'invention vise donc en outre un produit complet pour bains de nettoyage alcalins, caractérisé en ce qu'il comprend de la soude et/ou de la potasse en paillettes ou en perles et les constituants de l'additif selon l'invention dans des proportions telles que le poids total des alcoylosides représente de 0,2 à 10 %, de préférence de 0,5 à 5 % du poids total des agents alcalins, soude et/ou potasse.

25 L'invention vise également un produit complet tel que défini ci-dessus dans lequel la soude et/ou la potasse se présentent sous forme de solution aqueuse dans laquelle elles ont une concentration au moins égale à celle des bains de nettoyage, de préférence une concentration de 15 à 30 % en poids.

L'invention vise en outre un bain alcalin de décapage, dégraissage, nettoyage à chaud ou à froid ou épluchage chimique comprenant l'additif selon l'invention ou obtenu par dilution du produit complet selon l'invention défini ci-dessus.

30 L'invention vise enfin également un bain de nettoyage des bouteilles en verre comprenant une solution alcaline, de préférence de soude, et l'additif selon l'invention ou obtenu par dilution du produit complet selon l'invention défini plus haut.

Les exemples illustratifs suivants, non limitatifs, expliquent mieux l'invention.

35

EXEMPLE 1

On réalise une solution comportant en poids:

40 50 parties de n-butylglucoside caractérisé par un rapport alcoyle/glucose de 1/1,9, et 50 parties d'eau distillée.

Le mélange est un liquide jaunes limpide.

1,25 parties de ce mélange sont ajoutées à 98,75 parties de solution aqueuse de soude à 50 %. La solution obtenue est limpide.

45 On prépare alors un bain alcalin en mettant 2 parties de la solution précédente dans 98 parties d'eau de ville à 20° hydrotimétrique français. Ce bain ne présente aucun pouvoir moussant. Par contre, il est trouble en raison de la dureté de l'eau en milieu alcalin.

50

EXEMPLE 2

On réalise une solution comportant en poids:

55 25 parties de n-butylglucoside, 50 parties d'acide gluconique à 50 % dans l'eau, et 25 parties d'eau distillée.

Le mélange est un liquide brun, limpide.

2,5 parties de ce mélange sont ajoutées à 97,5 parties de soude à 50 %. La solution obtenue est limpide.

60 On prépare alors un bain alcalin en mettant 2 parties de la solution précédente dans 98 parties d'eau de ville à 20° hydrotimétriques français.

Le bain obtenu ne présente aucun pouvoir moussant; en outre il n'est que très légèrement trouble, ce qui est tout à fait acceptable. Par contre, ce bain n'est pas doté de pouvoir antimousse, ce qui peut être nécessaire dans certains cas.

65

EXEMPLE 3

On réalise une solution comportant en poids :

- a) 52 parties d'eau à 20° TH,
- b) 12 parties de gluconate de sodium,
- c) 2 parties d'un condensat de 30 moles d'oxyde d'éthylène et de 60 moles d'oxyde de propylène sur l'éthylène-diamine,
- d) 4 parties d'un produit supposé être une amine à courte chaîne condensée avec de l'oxyde d'éthylène et de l'oxyde de propylène tel que le produit commercialisé par la Société BASF, sous la dénomination LUTENSOL LSV® et
- e) 30 parties de n-butylglucoside caractérisé par un rapport alcoyle/glucose correspondant globalement à 1/1,9.

La solution est limpide et donne une émulsion stable à raison de 3 % dans une solution de soude à 15 %.

- Cette solution présente un pouvoir moussant nul et un bon pouvoir antimousse lorsqu'elle est diluée pour constituer un bain contenant 1 % de soude, c'est-à-dire diluée avec 15 fois son volume d'eau.

La biodégradabilité médiocre des composés contenant de l'oxyde de propylène est largement compensée par la bonne biodégradabilité du composé tensio-actif prépondérant, à savoir le n-butylglucoside, ce qui conduit à une formulation ayant une biodégradabilité supérieure ou égale à 90 %.

EXEMPLE 4

On réalise une solution comportant:

- a) 61 parties d'eau à 20° TH,
- b) 6 parties de gluconate de sodium,
- c) une partie d'un condensat de 30 moles d'oxyde d'éthylène et de 60 moles d'oxyde de propylène sur l'éthylène-diamine,
- d) 2 parties d'un produit supposé être une amine à courte chaîne condensée avec de l'oxyde d'éthylène et de l'oxyde de propylène tel que le produit commercialisé par la Société BASF, sous la dénomination LUTENSOL LSV®, et
- e) 30 parties de n-butylglucoside caractérisé par un rapport alcoyle/glucose correspondant globalement à 1/1,9.

La formule ne présente aucun pouvoir moussant et présente un bon pouvoir antimousse.

- La biodégradabilité médiocre des composés contenant de l'oxyde de propylène est largement compensée par la bonne biodégradabilité du composé prépondérant, à savoir le n-butylglucoside.

La solution est limpide et donne une émulsion stable à raison de 3 % dans la soude à 15 %.

- Un nettoyage pratiqué en machine à laver, chargée à 1 % de soude caustique et 0,15 % d'additif montre un excellent comportement tant pour la mousse, que pour le bon décollement des étiquettes et la brillance des bouteilles.

EXEMPLE 5

On réalise une solution comportant les mêmes constituants, avec les mêmes proportions, que dans l'exemple 4, si ce n'est que la quantité d'eau est ramenée de 61 parties à 60,5 parties, et que l'on rajoute 0,5 partie d'un agent tensio-actif supposé être une imidazoline, tel que le produit commercialisé par la Société The Miranol Chemical Company Inc., sous la dénomination MIRANOL JEM®.

- Le pouvoir moussant est de 200 et le pouvoir antimousse est de 320.

Le pouvoir moussant est évalué sur 200 ml d'une solution à 1 % de soude et à 0,15 % d'additif, placée dans une éprouvette de un litre, par agitation manuelle à l'aide d'un batteur constitué d'un disque percé de trous et d'un axe à raison de 100 coups/min pendant une minute, suivie de la lecture du niveau liquide + mousse.

Le niveau 200 correspond donc à une mousse nulle.

- Le pouvoir antimousse s'évalue par barbotage d'air comprimé à raison de 20 l/min à travers une boule frittée placée dans 200 ml d'une solution à 1 % de soude, 0,15 % d'additif et 0,2 % d'alcoylarylsulfonate, le tout placé dans un bain-marie à 60° C.

- La lecture liquide + mousse s'évalue après 5 min de barbotage. Lorsqu'il n'y a pas d'additif ayant un pouvoir antimousse, la mousse atteint 1 000 ml en trois minutes et il faut arrêter le barbotage, lorsque l'antimousse est efficace; le niveau liquide + mousse se stabilise, et plus il est bas, meilleur est l'antimousse.

EXEMPLE 6

On réalise une formule identique à celle de l'exemple 5, si ce n'est que la quantité d'eau est ramenée de 60,5 parties à 59 parties et la proportion de l'agent tensio-actif du type imidazoline est portée de 0,5 partie à 2 parties.

Le pouvoir moussant est de 200 et le pouvoir antimousse de 300 et ceci bien que l'agent tensio-actif du type imidazoline, produit relativement moussant, se trouve en plus grande quantité.

EXEMPLE 7

On réalise une formule en mélangeant:

76 parties d'eau à 20° TH,

6 parties de gluconate de sodium,

5 parties d'un agent tensio-actif du type imidazoline tel que décrit à l'exemple 5,

5 parties de n-butylglucoside caractérisé par un rapport global alcoyle/glucose = 1/1,9,

1 partie d'un condensat de 30 moles d'oxyde d'éthylène et 60 moles d'oxyde de propylène sur l'éthylène-diamine,

1 partie d'un produit du type amine à courte chaîne condensée avec de l'oxyde d'éthylène et de l'oxyde de propylène tel que le produit commercialisé par la Société BASF, sous la dénomination LUTENSOL LSV®, et

5 parties d'un ester phosphorique de butylglycol constitué d'une mole de monoester pour environ une mole de diester.

La formule obtenue est trouble et insoluble à raison de 3 % dans la soude à 15 %. Elle ne peut donc être mélangée avec une lessive de soude à 15 % en vue de constituer une réserve d'appoint pour alimenter les laveuses.

EXEMPLE 8

On réalise une formule identique à celle de l'exemple 7, si ce n'est que la quantité d'eau est ramenée de 76 parties à 71 parties et que la quantité de n-butylglucoside est portée de 5 à 10 parties.

La solution est limpide et donne une émulsion stable à raison de 3 % dans la soude à 15 %, montrant par là, par rapport à l'exemple 7, un des avantages apportés par une quantité relativement importante de n-butylglucoside.

Le pouvoir moussant est de 200 et le pouvoir antimousse est de 450.

Cet exemple, comparé à l'exemple précédent, montre l'influence de la quantité de n-butylglucoside sur la solubilité de la formule dans une lessive de soude.

EXEMPLE 9

On réalise une formule identique à celle de l'exemple 8, si ce n'est que la quantité d'eau est ramenée de 71 parties à 61 parties et que la quantité de n-butylglucoside est portée de 10 à 20 parties.

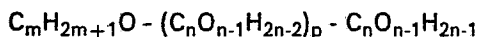
Le produit est limpide et donne une émulsion stable à raison de 3 % dans une solution de soude à 15 %.

Son pouvoir moussant est de 200, tandis que son pouvoir antimousse est de 400.

Revendications

1. Utilisation dans un bain de nettoyage alcalin comprenant de la soude et/ou de la potasse en solution aqueuse d'au moins un agent tensio-actif du type alcoyloside, de préférence n-alcoyloside, avec une chaîne alcoyle ayant de 1 à 5 atomes de carbone, de préférence de 3 à 5 atomes de carbone, fixée par une fonction éther sur un monomère ou un polymère d'ose ayant par motif 5 ou 6 atomes de carbone.

2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que le ou les agent(s) tensioactif(s) du type alcoyloside répondent à la formule générale (I):



(I)

dans laquelle

- m représente un nombre entier de 1 à 5, de préférence de 3 à 5;

- n représente 5 ou 6 ; et

- p est 0 ou un nombre entier de 1 à 10, de préférence 0 ou un nombre entier de 1 à 5.

3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que l'agent tensio-actif du type alcoyloside est du n-butylglucoside présentant un rapport global alcoyle/motifs glucose de 1/1,9.

5 4. Produit complet pour bains de nettoyage alcalins, comprenant de la soude et/ou de la potasse en paillettes ou en perles, caractérisé en ce qu'il comprend en outre au moins un agent tensioactif du type alcoyloside, de préférence n-alcoyloside, avec une chaîne alcoyle ayant de 1 à 5 atomes de carbone, de préférence de 3 à 5 atomes de carbone, fixée par une fonction éther sur un monomère ou un polymère d'ose ayant par motif 5 ou 6 atomes de carbone et en ce que le poids total des alcoylosides y représente de 0,2 à 10 %, de préférence de 0,5 à 5 % du poids total des agents alcalins, soude et/ou potasse.

10 5. Produit complet pour bains de nettoyage alcalins selon la revendication 4, caractérisé en ce que le ou les agent(s) tensio-actif (s) du type alcoyloside répondent à la formule générale (I):



15 dans laquelle

- m représente un nombre entier de 1 à 5, de préférence de 3 à 5;

- n représente 5 ou 6; et

- p est 0 ou un nombre entier de 1 à 10, de préférence 0 ou un nombre entier de 1 à 5.

20 6. Produit complet pour bains de nettoyage alcalins selon la revendication 4 ou 5, caractérisé en ce que l'agent tensio-actif du type alcoyloside est du n-butylglucoside présentant un rapport global alcoyle/motifs glucose de 1/1,9.

7. Produit complet pour bains de nettoyage alcalins selon l'une des revendications 4 à 6, caractérisé en ce que la concentration de la soude et/ou de la potasse est au moins égale à celle des bains de nettoyage alcalins, de préférence de 15 à 30 % en poids.

25 8. Produit complet pour bains de nettoyage alcalins selon l'une des revendications 4 à 7, caractérisé en ce qu'il comprend en outre un agent séquestrant de dureté de l'eau, de préférence choisi parmi l'acide éthylènediaminetétracétique, le gluconate de sodium et le tripolyphosphate de sodium.

30 9. Produit complet pour bains de nettoyage alcalins selon l'une des revendications 4 à 8, caractérisé en ce qu'il comprend en outre au moins un agent tensio-actif dérivé de l'oxyde d'éthylène et/ou de l'oxyde de propylène, de préférence choisi parmi les alcools gras oxyéthylénés puis oxypropylénés dont l'hydroxyle terminal est libre ou bloqué, les condensats d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène sur l'éthylènediamine ou les agents tensio-actifs de type amine à courte chaîne condensée avec de l'oxyde d'éthylène et de l'oxyde de propylène, le rapport en poids du ou des agents tensioactifs dérivés de l'oxyde d'éthylène et/ou de l'oxyde de propylène à l'alcoyloside ou aux alcoylosides étant de 1/1 à 1/30, de préférence de 1/5 à 1/10.

35 10. Bain alcalin de décapage, dégraissage, nettoyage à chaud ou à froid ou épluchage chimique résultant de l'utilisation selon l'une des revendications 1 à 3 ou obtenu par dilution du produit complet selon l'une des revendications 4 à 9.

40 11. Bain de nettoyage des bouteilles en verre comprenant une solution alcaline, de préférence de soude, et résultant de l'utilisation selon l'une des revendications 1 à 3 ou obtenu par dilution du produit complet selon l'une des revendications 4 à 9.

12. Bain de nettoyage des bouteilles en verre selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'il comprend, en solution aqueuse, 0,5 à 3 % en poids de soude et au moins un alcoyloside de formule générale (I), de préférence du nbutylglucoside présentant un rapport global alcoyle/motifs glucose de 1/1,9, le poids total d'alcoyloside(s) représentant de 0,2 à 10 %, de préférence de 0,5 à 5 % du poids de l'agent alcalin.

Patentansprüche

50 1. Verwendung zumindest eines oberflächenaktiven Mittels vom Alkylosid-, vorzugsweise n-Alkylosid-Typ, mit einer Alkylkette, die 1 bis 5, vorzugsweise 3 bis 5, Kohlenstoffatome aufweist und die durch eine Etherfunktion an ein Monomeres oder ein Polymeres einer Ose, die pro Einheit 5 oder 6 Kohlenstoffatome aufweist, gebunden ist, in einem alkalischen Reinigungsbad, das Natrium- und/oder Kaliumhydroxid in wäßriger Lösung umfaßt.

55 2. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das oberflächenaktive oder die oberflächenaktiven Mittel vom Alkylosid-Typ der allgemeinen Formel



60 entsprechen, worin

- m eine ganze Zahl von 1 bis 5, vorzugsweise 3 bis 5,

- n 5 oder 6, und

- p 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 5, bedeuten.

65 3. Verwendung gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das oberflächenaktive Mittel vom

Alkylosid-Typ n-Butylglukosid ist, welches ein Gesamtverhältnis von Alkyl zu Glukoseeinheiten von 1 zu 1,9 aufweist.

4. Vollständiges Produkt für alkalische Reinigungsbäder, umfassend Natrium- und/oder Kaliumhydroxid in Schuppen oder Perlen, dadurch gekennzeichnet, daß es überdies zumindest ein oberflächenaktives Mittel vom Alkylosid-, vorzugsweise n-Alkylosid-Typ, mit einer 1 bis 5, vorzugsweise 3 bis 5, Kohlenstoffatome aufweisenden Alkylkette umfaßt, die durch eine Etherfunktion an ein Monomeres oder ein Polymeres einer 5 oder 6 Kohlenstoffatome aufweisenden Ose gebunden ist, und daß das Gesamtgewicht der Alkyloside darin 0,2 bis 10 %, vorzugsweise 0,5 bis 5 % des Gesamtgewichts der alkalischen Mittel, Natrium-und/oder Kaliumhydroxid beträgt.

5. Vollständiges Produkt für alkalische Reinigungsbäder gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das oberflächenaktive oder die oberflächenaktiven Mittel vom Alkylosid-Typ der allgemeinen Formel (I)



entsprechen, worin

- m eine ganze Zahl von 1 bis 5, vorzugsweise 3 bis 5,
- n 5 oder 6, und
- p 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 5

6. Vollständiges Produkt für alkalische Reinigungsbäder gemäß Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß das oberflächenaktive Mittel vom Alkylosid-Typ n-Butylglukosid ist, welches ein Gesamtverhältnis von Alkyl zu Glukoseeinheiten von 1 zu 1,9 aufweist.

7. Vollständiges Produkt für alkalische Reinigungsbäder gemäß einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration des Natrium- und/oder Kaliumhydroxids zumindest gleich derjenigen der alkalischen Reinigungsbäder, vorzugsweise 16 bis 30 Gewichtsprozent, ist.

8. Vollständiges Produkt für alkalische Reinigungsbäder gemäß einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es überdies ein Komplexbildungsmittel für Wasserhärte umfaßt, vorzugsweise ausgewählt unter Ethylendiamintetraessigsäure, Natriumglukonat und Natriumtripolyphosphat.

9. Vollständiges Produkt für alkalische Reinigungsbäder gemäß einem der Ansprüche 4 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es überdies zumindest ein oberflächenaktives Mittel umfaßt, das sich von Ethylen- und/oder Propylenoxid ableitet, vorzugsweise ausgewählt unter den oxyethylenierten, danach oxypropylenierten Fettalkoholen, deren endständige Hydroxylgruppe frei oder blockiert ist, den Kondensaten von Ethylen- oder Propylenoxid mit Ethylendiamin oder den oberflächenaktiven Mitteln vom kurzkettigen Amin-Typ, die mit Ethylen- und Propylenoxid kondensiert sind, wobei das Gewichtsverhältnis des oder der oberflächenaktiven Mittel(s), die sich von Ethylen- und/oder Propylenoxid ableiten, zum Alkylosid bzw. zu den Alkylosiden 1 : 1 bis 1 : 30, vorzugsweise 1 : 5 bis 1 : 10, beträgt.

10. Alkalisches Bad zum Abbeizen, Entfetten, Reinigen in der Wärme oder Kälte oder zum chemischen Putzen, erhalten bei der Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 oder erhalten durch Auflösung des vollständigen Produkts gemäß einem der Ansprüche 4 bis 9.

11. Reinigungsbad für Glasflaschen, umfassend eine alkalische Lösung, vorzugsweise von Natriumhydroxid, erhalten bei der Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 oder durch Auflösung des vollständigen Produkts gemäß einem der Ansprüche 4 bis 9.

12. Reinigungsbad für Glasflaschen gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß es in wäßriger Lösung 0,5 bis 3 Gewichtsprozent Natriumhydroxid und zumindest ein Alkylosid der allgemeinen Formel 1, vorzugsweise n-Butylglukosid, mit einem Gesamtverhältnis Alkyl/Glukoseeinheiten von 1:1,9 umfaßt, wobei das Gesamtgewicht des Alkylosids bzw. der Alkyloside 0,2 bis 10 %, vorzugsweise 0,5 bis 5 %, des Gewichts des alkalischen Mittels beträgt.

Claims

1. Use in an alkaline cleaning bath containing sodium hydroxide and/or potassium hydroxide in aqueous solution of at least one surface-active agent of alkyloside type, preferably n-alkyloside, with an alkyl chain having from 1 to 5 carbon atoms, preferably from 3 to 5 carbon atoms, attached via an ether function on an ose monomer or polymer having 5 or 6 carbon atoms per repeating unit.

2. Use according to claim 1, characterized in that the surface- active agent or agents of alkyloside type correspond to the general formula (I):



in which:

- m represents a whole number from 1 to 5, preferably from 3 to 5;
- n represents 5 or 6; and
- p is 0 or a whole number from 1 to 10, preferably 0 or a whole number from 1 to 5.

3. Use according to claim 1 or 2, characterized in that the surface-active agent of alkyloside type is n-butylglucoside which shows an overall ratio of alkyl/glucose repeating units of 1/1.9.

4. A complete product for alkaline cleaning baths, containing sodium hydroxide and/or potassium hydroxide in flakes or pearls, characterized in that it contains in addition at least one surface-active agent of alkyloside type, preferably n-alkyloside, with an alkyl chain having from 1 to 5 carbon atoms, preferably from 3 to 5 carbon atoms, attached via an ether function on an ose monomer or polymer having 5 or 6 carbon atoms per repeating unit and in that the total weight of the alkylosides represents from 0.2 to 10 %, preferably from 0.5 to 5 % of the total weight of the alkaline agents, sodium hydroxide and/or potassium hydroxide.

5. A complete product for alkaline cleaning baths according to claim 4, characterized in that the surface-active agent or agents of alkyloside type correspond to the general formula (I):



in which:

- m represents a whole number from 1 to 5, preferably from 3 to 5;

- n represents 5 or 6; and

- p is 0 or a whole number from 1 to 10, preferably 0 or a whole number from 1 to 5.

6. A complete product for alkaline cleaning baths according to claim 4 or 5, characterized in that the surface-active agent of alkyloside type is n-butylglucoside which shows an overall ratio of alkyl/glucose repeating units of 1/1.9.

7. A complete product for alkaline cleaning baths according to one of claims 4 to 6, characterized in that the concentration of the sodium hydroxide and/or potassium hydroxide is at least equal to that of the alkaline cleaning baths, preferably from 15 to 30 % by weight.

8. A complete product for alkaline cleaning baths according to one of claims 4 to 7, characterized in that it contains in addition an agent for sequestering the hardness of the water, preferably chosen from ethylenediaminetetracetic acid, sodium gluconate and sodium tripolyphosphate.

9. A complete product for alkaline cleaning baths according to one of claims 4 to 8, characterized in that it contains in addition at least one surface-active agent derived from ethylene oxide and/or propylene oxide, preferably chosen from oxyethylenated fatty alcohols, then oxypropylenated, the final hydroxyl of which is free or blocked, ethylene oxide and propylene oxide condensates on ethylenediamine or surface-active agents of amine type with a short chain, condensed with ethylene oxide and propylene oxide, the ratio by weight of the surface-active agent or agents derived from ethylene oxide and/or propylene oxide to the alkyloside or alkylosides being from 1/1 to 1/30, preferably from 1/5 to 1/10.

10. Alkaline bath for scouring, degreasing, hot or cold cleaning or chemical stripping resulting from the use according to one of claims 1 to 3 or obtained by dilution of the additive according to one of claims 4 to 9.

11. Cleaning bath for glass bottles containing an alkaline solution, preferably sodium hydroxide, and resulting from the use according to one of claims 1 to 3 or obtained by dilution of the complete product according to one of claims 4 to 9.

12. Cleaning bath for glass bottles according to claim 11, characterized in that it contains, in an aqueous solution, 0.5 to 3 % by weight of sodium hydroxide and at least one alkyloside with the general formula (I), preferably n-butylglucoside which shows an overall ratio of alkyl/glucose repeating units of 1/1.9, the total weight of alkyloside(s) representing from 0.2 to 10 %, preferably from 0.5 to 5 %, by weight of the alkaline agent.