

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 86420189.2

(51) Int. Cl.⁴: **C 11 D 3/06**

(22) Date de dépôt: 11.07.86

C 11 D 3/37, C 11 D 3/12

(30) Priorité: 15.07.85 FR 8510798

(43) Date de publication de la demande:
28.01.87 Bulletin 87/5

(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: Joubert, Daniel
Route du Stade Rayrieux
F-01600 Trevoux(FR)

(74) Mandataire: Cazes, Jean-Marie et al,
RHONE-POULENC INTERSERVICES Service Brevets
Chimie Centre de Recherches de Saint-Fons B.P. 62
F-69192 Saint-Fons Cédex(FR)

(54) Support de constituants liquides, substances antimousse et formules détergentes les contenant.

(57) La présente invention concerne de nouveaux supports de constituants liquides à base de tripolyphosphate de sodium hydraté et de pyrophosphate acide de sodium et/ou d'orthophosphate acide de sodium, de nouvelles substances antimousse composées dudit support et de compositions antimousse contenant un polysiloxane et une silice et des formules lessiviellles contenant lesdites substances.

SUPPORT DE CONSTITUANTS LIQUIDES, SUBSTANCES ANTIMOUSSSES
ET FORMULES DETERGENTES LES CONTENANT

La présente invention concerne un support de constituant liquide d'une formule lessivielle, une substance à base dudit support et d'un antimousse, ainsi que leur procédé de préparation et les formules détergentes contenant lesdites substances.

L'emploi de compositions détergentes liquides ou solides pour le lavage des textiles naturels ou synthétiques est aujourd'hui largement répandu. Ce lavage peut être réalisé d'une manière artisanale à la main ou de manière automatique à l'aide de machines.

Dans ce dernier cas, la présence de quantités abondantes de mousses est à éviter contrairement au lavage artisanal. En effet, la formation importante de mousses peut provoquer des débordements de la machine avec des risques pour le système électrique ou électronique.

Aussi depuis longtemps, on a cherché à diminuer la formation des mousses par adjonction aux systèmes détergents classiques de substances antimousses. Ces substances ainsi que tout autre constituant liquide de formules lessivielles doivent d'une part se présenter sous une forme solide de façon à être incorporée facilement à la poudre détergente dans le cas des compositions détergentes solides. Ils doivent d'autre part présenter une stabilité satisfaisante, de façon à ce qu'après des périodes et des conditions de stockage variables, ils présentent toujours le même pouvoir.

On peut citer de façon non limitative comme constituant liquide de formules détergentes : les antimousses, les parfums, les assouplissants textiles, les tensio-actifs de type non ionique.

Comme agent antimousse, il a déjà été proposé d'ajouter une proportion relativement importante de savons dont la chaîne alkyle est longue (18 à 20 atomes de carbone). Ces savons présentent plusieurs inconvénients : ils doivent être utilisés en quantité importante, ils présentent un pouvoir antimoussant affaibli en eau très douce et ne sont pas polyvalents c'est-à-dire qu'ils ne présentent pas le même pouvoir antimoussant pour des compositions lessivielles riches en agents non ioniques, pour des compositions lessivielles composées essentiellement de savons ou pour des compositions lessivielles classiques.

En effet, les substances antimousses ainsi que certains constituants liquides des formules lessiviellles utilisées dans les compositions détergentes solides doivent présenter un certain nombre de caractéristiques :

- Elles doivent être présentées à l'état pulvérulent de façon à pouvoir être incorporées à la poudre détergente après les divers traitements thermiques car les substances antimousses, les parfums, les substances non ioniques sont généralement sensibles à la température.

- Elles doivent présenter une fonction antimousse à toutes les températures de lavage, c'est-à-dire entre environ 15 et 95°C et avec tous les types de formules détergentes.

- L'agent ou la composition antimousse doit être stable au cours du temps au sein de la formule détergente. Il faut rappeler que la formule détergente est une formule dans la majorité des cas très alcaline et qui présente une grande avidité pour l'eau. Cette avidité pour l'eau entraîne souvent une hydrolyse des composés fragiles dont font partie les antimousses.

Pour résoudre ces problèmes et répondre à la majorité des caractéristiques précitées, certaines solutions ont été proposées. Ainsi dans le brevet français publié sous le numéro 2.143.815 est décrit une substance réduisant la formation de mousse et comprenant un tripolyphosphate de sodium, pulvérulent ou granulaire, dont la surface porte une composition anti-mousse contenant un organo-polysiloxane.

Cette substance antimousse répond aux deux premières caractéristiques, c'est-à-dire d'une part, elle présente une fonction antimousse à toutes les températures et avec tous les types de formules, et d'autre part, elle se présente sous forme pulvérulente.

Elle a par contre une stabilité nettement insuffisante, il est donc nécessaire d'en introduire des quantités importantes dans les formules lessiviellles, ce qui d'un point de vue économique n'est pas intéressant.

La présente invention a permis d'atteindre les caractéristiques ci-dessus décrites. Elle a pour objet un support de constituants liquides d'une formule lessivienne caractérisé en ce qu'il est

constitué de tripolyphosphate de sodium et d'un orthophosphate acide et/ou pyrophosphate acide de sodium.

Le tripolyphosphate de sodium présente de préférence un taux de phase 1 supérieur à 50 %. Il est obtenu avantageusement par atomisation et se présente de préférence sous forme granulaire avec des particules ayant un diamètre moyen d'environ 300 μ m.

Pour un mélange plus aisé du support ainsi défini et des autres constituants de la formule lessivielle, le tripolyphosphate présente de préférence une densité comprise entre 0,3 et 0,6.

On préfère utiliser un support constitué de tripolyphosphate de sodium et de pyrophosphate acide de sodium.

Le support selon l'invention présente de préférence la constitution pondérale suivante :

Tripolyphosphate de sodium anhydre	54-67 %
Pyrophosphate acide de sodium	12-23 %
Eau	18-23 %

Encore plus préférentiellement, le support a la constitution suivante :

Tripolyphosphate de sodium anhydre	58-67 %
Pyrophosphate acide de sodium	12-20 %
Eau	18-23 %

Un support de l'antimousse tout à fait privilégié selon l'invention a la formule suivante :

Tripolyphosphate de sodium anhydre	60-65 %
Pyrophosphate acide de sodium	15-18 %
Eau	20-22 %

Ce support peut être préparé selon deux techniques différentes.

On peut mélanger à sec les solides tripolyphosphate et pyrophosphate et/ou orthophosphate acide de sodium puis pulvériser l'eau sur ce mélange ou pulvériser sur le tripolyphosphate anhydre

une solution aqueuse de pyrophosphate acide et/ou d'orthophosphate acide de sodium..

Une solution intermédiaire n'est bien sûr pas exclue, on peut ainsi pulvériser sur un mélange tripolyphosphate-pyrophosphate et/ou orthophosphate acide une solution aqueuse de pyrophosphate et/ou orthophosphate acide.

La substance antimousse est composée du support décrit précédemment et d'une composition antimousse.

La composition antimousse comprend généralement :

- 100 parties d'une huile d'organopolysiloxanique de formule $R_3 \text{SiO}(\text{R}_2 \text{SiO})_n \text{Si R}_3$ dans laquelle :
 - . R_1 , R_2 et R_3 identiques ou différents représentent un groupe choisi parmi les radicaux méthyles, éthyles, vinyles, phényles, au moins 80 % des radicaux étant des radicaux méthyles,
 - . n représente un nombre entier ou fractionnaire d'une valeur suffisante pour assurer une viscosité de 20 mPa.s à 50.000 mPa.s à 25°C.
- 0,05 à 15 parties, de préférence 0,8 à 12 parties d'une silice finement divisée dont les particules ont un diamètre moyen inférieur à 0,1 micron.

La composition antimousse peut éventuellement contenir 0,1 à 10 parties de polymères choisis parmi :

- les polymères organopolysiloxaniques et en particulier des huiles diorganopolysiloxaniques hydroxylées
- les polymères constitués de motifs $\text{R}_3' \text{SiO}_{0,5}$ et SiO_2 dans lesquels R_3' à la même signification que R_3
- les copolymères formés d'une chaîne diméthylpoly-siloxanique et d'au moins un bloc polyoxyalcoylénique.

La description plus détaillée de ces différentes compositions antimousses et de leur procédé de préparation est décrit dans le brevet français publié sous le numéro 2.509.624.

En ce qui concerne le procédé de préparation de la substance antimousse décrite précédemment, deux possibilités sont offertes. La substance antimousse peut être préparée par mélange de la composition antimousse avec le support tel que défini précédemment. Elle peut aussi être préparée par pulvérisation d'une émulsion aqueuse de la composition antimousse sur le mélange des poudres anhydres tripolyphosphate-pyrophosphate acide et/ou orthophosphate acide de sodium. On laissera de préférence mûrir ce mélange après fabrication pendant une période minimale d'environ 24 heures.

La substance antimousse selon l'invention contient de préférence au maximum environ 15 % de composition antimousse en poids par rapport au support.

Elle peut dans certains cas particuliers être enrobée dans une substance protectrice telle que les paraffines ou les acides gras.

Ces substances antimousses peuvent être incluses dans tous types de formules lessiviellles, notamment les formules tout savon, les formules riches en non ioniques ou les formules plus classiques.

On peut citer comme exemple de formule classique, la formule pondérale suivante :

- alkylarylsulfonate de sodium 8
- non ionique formé d'alcool gras linéaire à 18 atomes de carbone éthoxylé par 12 motifs oxyde d'éthylène 3
- non ionique formé d'alcool gras linéaire à 18 atomes de carbone éthoxylé par 50 motifs oxyde d'éthylène 2
- tripolyphosphate de sodium 30
- silicate de sodium (2SiO_2 , Na_2O) 8
- carboxyméthylcellulose 1,5
- perborate 25
- sulfate de sodium 20
- enzyme, parfum, colorant, azurant optique 2,5

On utilise de préférence une quantité de substance antimousse telle que le rapport pondéral substance antimousse à la formule lessivielle soit compris entre 0,15 et 0,5 % et de préférence d'environ 0,3 %.

EXEMPLES

Divers supports différents ont été préparés selon les compositions suivantes, à l'aide d'une petite assiette à granuler de laboratoire dans laquelle est introduit le mélange des poudres et d'un pulvérisateur à eau.

Composition du support en poids (tableau I)

:	:	:	:	:	:					
:	:	1	:	2	:	3	:	4	:	
:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	
:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	
:	TPP atomisé anhydre	:	54	:	58,5	:	63,0	:	67,0	:
:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	
:	Pyrophosphate acide	:	:	:	:	:	:	:	:	
:	de sodium $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$	:	23	:	19,5	:	15,75	:	12,0	:
:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	
:	Eau	:	23	:	22	:	21,25	:	21,0	:
:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	

A partir des supports précédemment proposés, on dépose la composition antimousse de formule suivante :

- 95 parties d'huile diméthylpolysiloxane terminée à chaque extrémité par un groupe triméthylsiloxyle de viscosité d'environ 1000 mPa/s à 25°C
- 5 parties de silice de combustion de surface spécifique de 300 m²/g traitée par de l'octaméthylcyclotétrasiloxane.

L'évaluation de l'efficacité antimousse a été effectuée sur la substance antimousse telle que préparée précédemment incorporée dans la formule lessivienne de composition pondérale suivante :

- alkylarylsulfonate de sodium 8
- non ionique formé d'alcool gras linéaire à 18 atomes de carbone éthoxylé par 12 motifs oxyde d'éthylène 3
- non ionique formé d'alcool gras linéaire à 18 atomes de carbone éthoxylé par 50 motifs oxyde d'éthylène 2
- tripolyphosphate de sodium 30
- silicate de sodium 8
- carboxyméthylcellulose 1,5

- perborate 25
- sulfate de sodium 20
- enzyme, parfum, colorant, azurant optique 2,5

Les tests d'efficacité antimousse (tableau II) ont été réalisés sur des substances antimousse non stockées, donc incorporées dans la formule lessivienne et immédiatement testées, sur des substances antimousse stockées à l'extérieur de la formule lessivienne 1 mois à 40°C puis incorporées dans la formule lessivienne et testées immédiatement et finalement sur des substances antimousse stockées à l'intérieur de la formule lessivienne pendant 1 mois à 40°C.

Des essais similaires ont été réalisés de la même manière mais en utilisant une substance composée du support et de la composition antimousse protégée soit par de la paraffine soit par des acides gras.

L'efficacité est mesurée par la hauteur de la mousse (tableau III) apparaissant au cours d'un cycle de lavage dans une machine ménagère à hublot frontal permettant de suivre visuellement sur une régllette les niveaux de mousse. Le programme utilisé présente une phase lavage dont la température évolue de l'ambiante à 90°C-95°C ; les lessives sont essayées à 6g/l en présence d'une charge de linge voisine de 5kg.

Les meilleurs résultats obtenus après stockage d'un mois à 40°C apparaissent pour les essais n° 13, 14 et 16.

COMPOSITION DE LA SUBSTANCE ANTIMOUSSE (tableau II)

REFERENCE DU SUPPORT		1	2	3			4
Support % poids		85	85	85	70	70	85
Composition silicone %		15	15	15	15	15	15
Acide gras % (acide laurique et acide stéarique 50/50)		0	0	0	15	0	0
Paraffines %		0	0	0	0	15	0
avant stockage de la substance antimousse dans la formule lessivielle	% matière active dans la lessive	Numéro de l'essai					
	0,05			7			
	0,10			8		15	
	0,30	1	4	9			17
	0,50	2	5				18
après stockage de la substance antimousse seule	0,30	3	6	10			19
après stockage (1 mois à 40°C) de la substance antimousse dans la formule lessivielle	0,05			11			
	0,10			12			
	0,30			13	14	16	

TEST MACHINE (tableau III)

:	:	:	:	:	:
:	:	Temps	: 10 minutes	: 30 minutes	: 55 minutes
:	:	:	:	:	:
:	:	:	:	:	:
:	:	Température	: 30°C	: 70°C	: 90°C
:	:	:	:	:	:
:	:	:	:	:	:
:	:	:	:	:	:
:	H	: 1	: 4	: 12	: > 22
:	A	: 2	: 1	: 4	: 12
:	U	: 3	: 4	: 4	: 12
:	T	: 4	: 2	: 6	: >22
:	E	: 5	: 1	: 2	: 12
:	U	: 6	: 2	: 0	: 6
:	R	: 7	: > 22	: 0	: 1
:	:	: 8	: 14	: 1	: 1
:	D	: 9	: 2	: 0	: 10
:	E	: 10	: 2	: 0	: 0
:	:	: 11	: débordement	: débordement	: 2
:	M	: 12	: > 22	: > 22	: 6
:	O	: 13	: 12	: 0	: 1
:	U	: 14	: 14	: 4	: 10
:	S	: 15	: 6	: 0	: 0
:	S	: 16	: 8	: 0	: 1
:	E	: 17	: 6	: 4	: 18
:	:	: 18	: 1	: 0	: 8
:	E	: 19	: 4	: 0	: 1
:	N	:	:	:	:
:	:	:	:	:	:
:	C	:	:	:	:
:	M	:	:	:	:

Exemple comparatif

Un essai comparatif a été réalisé sur une substance composée de 80% de support constitué de tripolyphosphate hydraté sans

pyrophosphate et de la même composition antimousse (20%) que précédemment incorporée dans une formule lessivienne à raison de 0,3% de matière active et vieillie 1 mois à 40°C.

:	:	:	:	:
:	TEMPS	: 10 MINUTES	: 30 MINUTES	: 55 MINUTES
:	:	:	:	:
:	:	:	:	:
:	TEMPERATURE	: 30°C	: 70°C	: 90°C
:	:	:	:	:
:	:	:	:	:
:	HAUTEUR DE	:	:	:
:	MOUSSE EN CM	: 16	: > 22	: 8
:	:	:	:	:

REVENDEICATIONS

1. Support de constituants liquides d'une formule lessivielle caractérisé en ce qu'il est constitué de tripolyphosphate de sodium et d'un orthophosphate acide et/ou de pyrophosphate acide de sodium.
2. Support selon la revendication 1 caractérisé en ce que le tripolyphosphate de sodium contient au moins 50 % de phase 1.
3. Support selon la revendication 1 caractérisé en ce que le tripolyphosphate de sodium est atomisé.
4. Support selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le tripolyphosphate est sous forme granulaire avec des particules ayant un diamètre moyen d'environ 300 μ m.
5. Support selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le tripolyphosphate a une densité apparente comprise entre 0,3 et 0,6.
6. Support selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'il est constitué de tripolyphosphate de sodium et de pyrophosphate acide de sodium.
7. Support selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il est constitué de :

tripolyphosphate de sodium anhydre	54-67 %
pyrophosphate acide de sodium	12-23 %
eau	18-23 %
8. Support selon la revendication 7 caractérisé en ce qu'il est constitué de :

tripolyphosphate de sodium anhydre	58-67 %
pyrophosphate acide de sodium	12-20 %
eau	18-23 %
9. Support selon la revendication 8 caractérisé en ce qu'il est constitué de :

tripolyphosphate de sodium anhydre	60-65 %
pyrophosphate acide de sodium	15-18 %
eau	20-22 %
10. Procédé de préparation du support selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'on pulvérise l'eau sur un mélange de tripolyphosphate anhydre et d'orthophosphate acide et/ou de pyrophosphate acide de sodium.

11. Procédé de préparation du support selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'on pulvérise sur du tripolyphosphate anhydre une solution de pyrophosphate acide et/ou d'orthophosphate acide de sodium.

12. Substance antimousse composée d'un support selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 et d'une composition antimousse.

13. Substance antimousse selon la revendication 12 caractérisée en ce qu'elle est constituée d'un support et d'une composition contenant un organopolysiloxane et une silice.

14. Composition antimousse selon la revendication 13 caractérisé en ce qu'elle contient

- 100 parties d'une huile d'organopolysiloxanique de formule $R_3 \text{ SiO} (R_2 \text{ SiO})_n \text{ Si R}_3$ dans laquelle :

. R_1 , R_2 et R_3 identiques ou différents représentent un groupe choisi parmi les radicaux méthyles, éthyles, vinyles, phényles, au moins 80 % des radicaux étant des radicaux méthyles,

. n représente un nombre entier ou fractionnaire d'une valeur suffisante pour assurer une viscosité de 20 mPa.s à 50.000 mPa.s à 25°C.

- 0,05 à 15 parties, de préférence 0,8 à 12 parties d'une silice finement divisée dont les particules ont un diamètre moyen inférieur à 0,1 micron.

15. Substance antimousse selon l'une quelconque des revendications 12 à 14 caractérisée en ce qu'elle contient au maximum environ 15 % de composition antimousse par rapport au support.

16. Procédé de préparation de la substance antimousse caractérisé en ce qu'on ajoute la composition antimousse au support.

17. Procédé de préparation de la substance antimousse caractérisé en ce qu'on pulvérise une émulsion aqueuse de la composition antimousse sur un mélange anhydre de tripolyphosphate et de pyrophosphate acide et/ou d'orthophosphate acide de sodium.

18. Formule détergente caractérisée en ce qu'elle contient la substance antimousse selon l'une quelconque des revendications 12 à 15.

19. Formule détergente selon la revendication 18 caractérisée en ce que le rapport pondéral de la substance antimousse exprimée en matière active antimousse par rapport à l'ensemble de la formule détergente est compris entre 0,15 et 0,5 % et de préférence d'environ 0,3%.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0210114

Numéro de la demande

EP 86 42 0189

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. 4)
A	EP-A-0 028 498 (UNILEVER) * Revendications *	1	C 11 D 3/06 C 11 D 3/37 C 11 D 3/12
A	FR-A-2 299 447 (RHONE-POULENC)		
A	EP-A-0 009 952 (UNILEVER)		
A	EP-A-0 110 592 (PROCTER & GAMBLE)		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 4)
			C 11 D
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 20-10-1986	Examineur COLLER P.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
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		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 & : membre de la même famille, document correspondant	