(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication: **0 246 985**
A2

(12) # DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: **87420124.7**

(22) Date de dépôt: **12.05.87**

(51) Int. Cl.[4]: **C 11 D 3/39**
D 06 L 3/02

(30) Priorité: **15.05.86 FR 8607151**

(43) Date de publication de la demande:
25.11.87 Bulletin 87/48

(84) Etats contractants désignés:
BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

(71) Demandeur: **ATOCHEM**
4 & 8, Cours Michelet La Défense 10
F-92800 Puteaux (FR)

(72) Inventeur: **Dubreux, Bernard**
"Le Grillon" Chemin de Chantegrillet
F-69340 Francheville-le-Bas (FR)

Chosson, Françoise
35 rue des Gres
F-69390 Millery (FR)

(54) **Procédé et composition pour le blanchiment de linge.**

(57) Procédé et composition pour réaliser le blanchiment de linge au moyen d'un composé peroxydé en bain de pH 10,5 à 12,5 renfermant, comme composé peroxydé, du peroxyde de calcium sous forme hydratée ou non introduit de façon à ce que la quantité de calcium par litre de bain soit comprise entre 1.10^{-3} et 1.10^{-2} atome-gramme.

EP 0 246 985 A2

Description

PROCEDE ET COMPOSITION POUR LE BLANCHIMENT DE LINGE

La présente invention concerne le blanchiment de linge au moyen d'un composé peroxydé.

Le peroxyde d'hydrogène, les persels ou peroxyhydrates tel qu'en particulier le perborate de sodium, sont connus depuis longtemps pour être utilisés dans le domaine de l'invention.

Ces composés ont cependant le désavantage de ne plus être suffisamment efficaces à une température inférieure à environ 70°C. Il devient alors nécessaire de leur adjoindre un activeur comme par exemple la tétra-acétyl-éthylènediamine (TAED), le tétraacétylglycoluryle (TAGU) ou l'α-acétoxy-α-méthyl-N-N'-diacétyl-malonamide (AP 31) décrit dans le brevet français publié sous le numéro 2 363 541.

De tels activeurs, dont la synthèse et le mode de présentation sont coûteux, grèvent fortement l'économie du blanchiment.

Par ailleurs le perborate de sodium, qui est l'agent de blanchiment peroxydé de loin le plus utilisé à ce jour, est bien connu pour être à l'origine d'une pollution causée par la présence de bore dans les eaux de rejet.

Il a été proposé dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n°3 746 646 de substituer au peroxyde d'hydrogène ou aux persels, des hydroperoxydes organiques, ou plus exactement, à cause de la faible solubilité de ceux-ci certains de leurs dérivés solubles.

La demande de brevet français publiée sous ne numéro 2 552 123 propose de son côté l'usage d'aminoperoxydes dont la synthèse, décrite notamment dans l'article de E.G.E. HAWKINS, J. Chem. Soc., (1969), 191, pp.2678-2681, reste délicate et coûteuse.

Le procédé selon l'invention, comme les compositions qui participent à sa réalisation et sont un autre objet de l'invention, conduisent à des effets de blanchiment supérieurs à ceux procurés par les composés peroxydés mis en oeuvre à ce jour, tout en évitant la pollution due au plus utilisé d'entre eux, le perborate de sodium, et l'usage d'activeurs complexes.

Le procédé conforme à l'invention pour le blanchiment de linge dans un bain au moyen d'un composé peroxydé est caractérisé en ce que le blanchiment est réalisé à un pH compris entre 10,5 et 12,5 en présence, comme composé peroxydé, de peroxyde de calcium CaO_2 introduit sous forme hydratée ou non de façon à ce que la quantité de calcium par litre de bain soit comprise entre 1.10^{-3} et 1.10^{-2} atome-gramme.

Les résultats les plus intéressants sur le plan économique ou sur le plan de la sureté du procédé sont obtenus à une température du bain préférentiellement comprise entre environ 30°C et 70°C, à un pH limité au plus à 11,5, ces deux paramètres étant pris isolément ou en combinaison.

Au-dessous de 30°C, l'amélioration constatée de l'effet de blanchiment, bien que sensible encore à 20°C se réduit toutefois. Au-dessus de 70°C la dépense en énergie arrive à s'opposer à l'intérêt industriel du procédé.

Au-delà d'un pH de 11,5 environ, le risque de dégradation de la fibre cellulosique peut devenir non négligeable.

Le bain peut encore contenir, comme c'est le plus souvent le cas en pratique, en nature et en quantité, tout ou partie des produits conuus pour être usuellement présents dans un bain à action détergente, autres que les agents de blanchiment peroxydés, tels que les surfactants et produits d'accompagnement : alkylbenzènesulfonates, alkylarylbenzènesulfonates, alcools gras éthoxylés, agents antiredéposition, azurants, parfums, agents séquestrants, phosphates alcalins, etc.... Des exemples de détergents connus sont par exemple donnés par Marshall Sittig dans DETERGENT MANUFACTURE, Noyes Data Corporation, 1976.

Les séquestrants des ions alcalino-terreux dont la présence dans le bain est facultative mais cependant préférée, sont choisis par exemple parmi les sels alcalins des acides polyphosphoriques comme le tripolyphosphate de sodium désigné dans ce qui suit par TPP, Na, les sels alcalins des acides polyaminecarboxyliques ou des acides polyoxycarboxyliques comme ceux de l'acide éthylènediaminetétraacétique, le sel pentasodique de l'acide diéthylènetriaminepentaacétique, le sel trisodique de l'acide nitrilotriacétique, ou encore le citrate de sodium.

Le TPP, Na convient bien dans le cadre de l'invention.

L'effet de blanchiment est particulièrement amélioré par application du procédé de l'invention lorsque le complexant des ions alcalinoterreux est mis en jeu en quantité au moins égale à celle permettant la séquestration des ions calcium en solution dans le bain.

Une composition conforme à l'invention contenant un composé peroxydé pour le blanchiment de linge est caractérisé en ce qu'elle renferme, comme composé peroxydé, du peroxyde de calcium CaO_2 sous forme hydratée ou non en quantité telle qu'elle permette la formation d'un bain qui, à pH compris entre 10,5 et 12,5 contient par litre de 1.10^{-3} à 1.10^{-2} atome-gramme de calcium en vue de réaliser le procédé décrit plus haut.

Une telle composition peut encore comprendre en nature et en quantité tout ou partie des produits connus pour être usuellement présents dans un bain à action détergente, autres que les composés de blanchiment peroxydés jusqu'alors utilisés, tels que ceux mentionnés plus haut.

Elle peut ainsi comprendre des séquestrants des ions alcalinoterreux, de préférence en quantité au moins égale à celle correspondant à la séquestration des ions calcium en solution dans le bain formé à partir d'elle.

Le tripolyphosphate de sodium convient bien en particulier dans une composition selon l'invention comme séquestrant des ions calcium.

Une composition de l'invention permet la formation du bain de blanchiment par addition simultanée de ses constituants.

La formation du bain peut être réalisée de toute manière en mettant en contact ses constituants dans un ordre quelconque. Par exemple, le peroxyde de calcium sous forme hydratée ou non peut être ajouté aux autres constituants, dont le séquestrant le cas échéant, solubilisés dans l'eau préalablement à cette addition.

Le peroxyde de calcium utilisé sous forme hydratée ou non dans la réalisation du procédé ou la composition de l'invention, peut être préparé de toute manière connue. Des exemples de préparation sont indiqués par exemple dans le NOUVEAU TRAITE DE CHIMIE MINERALE, P. Pascal, tome IV, 1958, pp. 399-400 ou dans PEROXIDES, SUPEROXIDES, and OZONIDES of ALKALI and ALKALINE EARTH METALS, Il'ya Ivanovich Vol'nov, Plenum Press, New-York 1966, pp. 58-60.

Il est particulièrement intéressant d'utiliser une forme de peroxyde de calcium de solubilité la meilleure dans les conditions d'exécution du procédé de l'invention.

L'opération de blanchiment selon l'invention est suivie des opérations de rinçage et d'essorage avant séchage telles qu'elles sont classiquement pratiquées.

Les exemples ci-dessous, donnés à titre indicatif mais non limitatif, permettent d'apprécier l'avantage de l'invention.

Dans ces exemples :

- sous le terme de lessive est désignée la lessive normalisée en poudre EMPA® renfermant, en poids, 14 % de surfactants, 30,4 % de tripolyphosphate de sodium, le complément à 100 % étant assuré par du pyrophosphate de sodium, de l'orthophosphate de sodium et d'autres sels de sodium, ainsi que par des azurants, composés divers et 18,9 % d'eau,
- le procédé de l'invention est réalisé en cuve cylindrique en verre agitée, munie d'un moyen de chauffage et renfermant le bain et un tissu normalisé EMPA® taché de vin dans un rapport pondéral bain/tissu égal à 100. Un rapport aussi élevé n'a été choisi que par raison de commodité. C'est un paramètre qui n'a pas d'incidence pratique sur le résultat du procédé,
- l'opération de détergence-blanchiment comporte un palier en température de 15 minutes. Seule la valeur de cette température sera indiquée ci-après. La vitesse de montée en température du bain jusqu'à la température de palier à partir de la température ambiante de 20°C environ est de 10°C par minute. En fin d'opération le tissu traité est classiquement séparé du bain, égoutté et rincé à l'eau à température ambiante avant séchage,
- le pH du bain est chaque fois compris entre 10,5 et 12,5,
- le degré de blanc du tissu est mesuré à l'aide d'un spectrophotomètre ERICHSEN GLOSSMASTER nº 507 étalonné à un degré de blanc égal à 90 pour l'oxyde de magnésium fourni comme référence avec l'appareil,
- le tissu à traiter a un degré de blanc mesuré égal à 41,
- le peroxyde de calcium a été engagé sous forme d'octahydrate.

Les caractéristiques des exemples et les résultats obtenus pour chacun d'eux sont rassemblés dans le tableau I ci-dessous.

TABLEAU I

N° de l'exemple	Température du bain °C	Concentration dans le bain				Degré de blanc
		Calcium atome-gramme/l	lessive g/l	citrate de sodium mole/l	perborate de sodium mole/l	
1	30	5.10^{-3}	11,3			65
2	40	1.10^{-2}	11,3			71
3	40		11,3		1.10^{-2}	62
4	60	1.10^{-2}	11,3			82,5
5	60	1.10^{-2}	9			81
6	60		9		1.10^{-2}	72
7	60				1.10^{-2}	68
8	60	1.10^{-2}				78,5
9	60	$2,5.10^{-3}$				72
10	60	5.10^{-3}	6,8			77
11	60		6,8		5.10^{-3}	66
12	60	1.10^{-2}		1.10^{-2}		80

Les exemples 3, 6, 7 et 11 sont donnés à titre comparatif.

De la comparaison entre eux des exemples 2 et 3, 5 et 6, 8 et 7, 10 et 11 respectivement, il ressort que l'invention permet d'accroître le degré de blanc de plus de 15 % en moyenne.

De la comparaison des exemples 9 et 7 il ressort qu'en engageant selon l'invention une quantité d'agent peroxydé exprimée en oxygène actif 4 fois plus faible que dans un procédé connu, il est possible d'atteindre un degré de blanc au moins aussi élevé que celui procuré par ce dernier.

De la comparaison des exemples 1 et 11 il est permis de constater qu'un même degré de blanc peut être attendu d'un procédé n'incorporant pas l'invention ou l'incorporant mais dans ce dernier cas à une température inférieure de 20°C à 30°C.

Revendications

1. Procédé de blanchiment de linge dans un bain au moyen d'un composé peroxydé, caractérisé en ce que le blanchiment est réalisé à un pH compris entre 10,5 et 12,5 en présence, comme composé peroxydé, de peroxyde de calcium sous forme hydratée ou non introduit de façon à ce que la quantité de calcium par litre de bain soit comprise entre 1.10^{-3} et 1.10^{-2} atome-gramme.

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le pH du bain est au plus égal à 11,5.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la température du bain est comprise entre 30 et 70°C.

4. Procédé selon l'une des renvendications 1 à 3, caractérisé en ce que le bain renferme un séquestrant des ions alcalino-terreux.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le séquestrant des ions alcalino-terreux est en quantité au moins égale à celle permettant la séquestration des ions calcium en solution dans le bain.

6. Procédé selon l'une des renvendications 4 ou 5, caractérisé en ce que le séquestrant des ions alcalino-terreux est le tripolyphosphate de sodium.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le calcium est mis en oeuvre sous forme d'un composé répondant à la formule $CaO_2, 8H_2O$.

8. Procédé selon l'une des renvendications 1 à 7, caractérisé en ce que le bain contient un détergent.

9. Composition à action détergente contenant un composé peroxydé pour le blanchiment de linge domestique, caractérisé en ce qu'elle renferme comme composé peroxydé, du peroxyde de calcium sous forme hydratée ou non en quantité telle qu'elle permette la formation d'un bain qui à pH compris entre 10,5 et 12,5 contient de 1.10^{-3} à 1.10^{-2} atome-gramme de calcium par litre.

10. Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce que le calcium est mis en oeuvre sous forme d'un composé répondant à la formule $CaO_2, 8H_2O$.

11. Composition selon l'une des revendications 9 et 10, caractérisée en ce qu'elle renferme un séquestrant des ions alcalino-terreux.

12. Composition selon la revendication 11, caractérisée en ce que le séquestrant des ions alcalino-terreux est en quantité au moins égale à celle permettant la séquestration des ions calcium en solution dans le bain formé à partir de ladite composition.

13. Composition selon l'une des revendication 11 et 12, caractérisée en ce que le séquestrant est le tripolyphosphate de sodium.

14. Composition selon l'une des revendications 9 à 13, caractérisée en ce qu'elle contient un détergent.