

(12)

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(21) Numéro de dépôt: **87420234.4**

(51) Int. Cl.4: **C 11 D 1/90**

(22) Date de dépôt: **07.09.87**

(30) Priorité: **08.09.86 FR 8612571**

(43) Date de publication de la demande:  
**16.03.88 Bulletin 88/11**

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

(71) Demandeur: **LESIEUR-COTELLE**  
**122, avenue du Général Leclerc**  
**F-92103 Boulogne-Billancourt (FR)**

(72) Inventeur: **Bouju, Marie-Christine**  
**203 rue de Vaugirard**  
**75015 Paris (FR)**

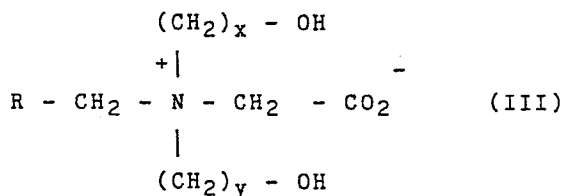
**Christien, Hélène**  
**28 rue Denis Papin**  
**94200 Ivry-sur-Seine (FR)**

(74) Mandataire: **Maureau, Philippe et al**  
**Cabinet Germain & Maureau Le Britannia - Tour C 20, bld**  
**Eugène Déruelle**  
**F-69003 Lyon (FR)**

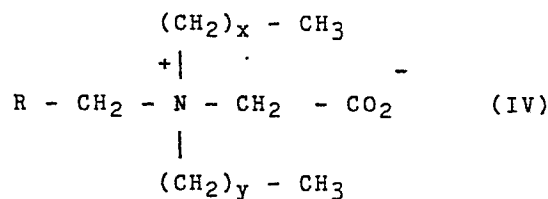
(54) **Composition de nettoyage d'installations sanitaires.**

(57) L'invention concerne une composition aqueuse acide épaissie.

Cette composition contient une bétaine de formule :



ou



dans laquelle R est un radical alkyle ou alcényle en C<sub>9</sub> à C<sub>17</sub>, x et y sont indépendants l'un de l'autre et sont des entiers compris entre 0 et 5,

ainsi que :

au moins un acide faible,

au moins un sel,

éventuellement un parfum,

éventuellement un bactéricide,

éventuellement un colorant,

de l'eau.

Application au nettoyage des sanitaires.

## Description

L'invention concerne des compositions de nettoyage et plus particulièrement des compositions qui sont utilisées dans les installations sanitaires, par exemple les cuvettes de toilettes.

Un des principaux problèmes posés par de telles compositions est qu'elles doivent éliminer le tartre qui se dépose à la surface de la cuvette. Il est connu d'utiliser à cet effet des compositions aqueuses qui contiennent au moins un acide, tel que l'acide chlorhydrique, phosphorique, sulfurique, acétique ou fumarique.

Mais, les compositions contenant de l'acide chlorhydrique sont corrosives et dangereuses et on préfère utiliser des acides faibles.

IL est connu aussi d'améliorer l'adhérence des compositions de nettoyage sur les parois inclinées des cuvettes, en ajoutant un épaississant. Ainsi, on ajoute couramment des agents de surface anioniques et/ou non ioniques ou d'autres épaississants comme les amines polyéthoxylées ou les dérivés de cellulose, tels que la carboxyméthylcellulose.

En général, ces épaississants nécessitent des additifs pour leur mise en oeuvre, par exemple des alcools pour dissoudre la carboxyméthylcellulose dans l'eau.

Pour des compositions acides épaissies utilisées dans les installations sanitaires, l'intervalle de pH doit être choisi de façon que l'introduction et la stabilité des parfums dans la composition ne soient pas difficiles. En effet, des pH inférieurs à 1,5 entraînent une décomposition des constituants de la plupart des parfums.

La viscosité de telles compositions doit aussi être choisie de façon à obtenir un pouvoir détartrant satisfaisant et une rémanence des parfums recherchée par les utilisateurs. Or, une viscosité insuffisante ne permet pas à la composition de nettoyage d'adhérer suffisamment sur les parois, ce qui diminue le temps de contact de la composition avec le tartre. Au contraire, une viscosité trop élevée empêche une diffusion du parfum dans l'air environnant les toilettes ou une diffusion dans l'eau stagnant au fond des toilettes.

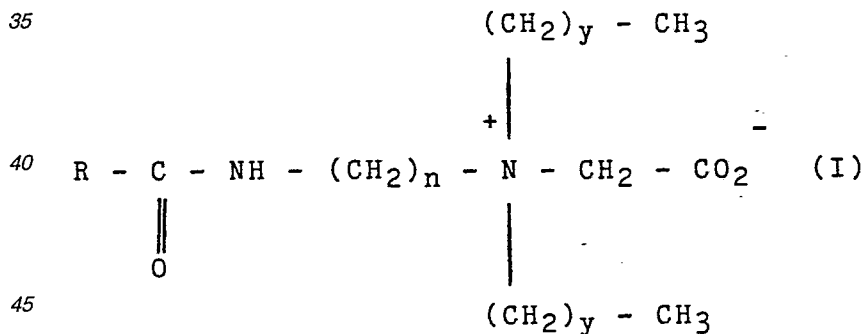
Un but de l'invention est donc de pouvoir fournir une composition aqueuse acide épaissie, ne contenant pas d'acide fort, mais ayant un pouvoir détartrant satisfaisant.

Un deuxième but de l'invention est de fournir une telle composition détartrante ayant une viscosité pouvant être réglée pour permettre une bonne adhérence sur des parois inclinées et en même temps une diffusion du parfum dans l'atmosphère ambiante.

Un troisième but de l'invention est de fournir une composition aqueuse acide épaissie parfumée qui soit à la fois colorée, claire et limpide, stable à température ambiante et à + 40°C, pendant plusieurs mois.

Un autre but de l'invention est de fournir une composition détartrante pour nettoyage des sanitaires, comportant un seul agent de surface épaississant, de façon à diminuer le coût de fabrication.

On connaît des systèmes épaississants qui sont constitués d'une amido-bétaïne de formule :



dans laquelle R est un radical alkyle ou alcényle contenant de 9 à 17 atomes de carbone,

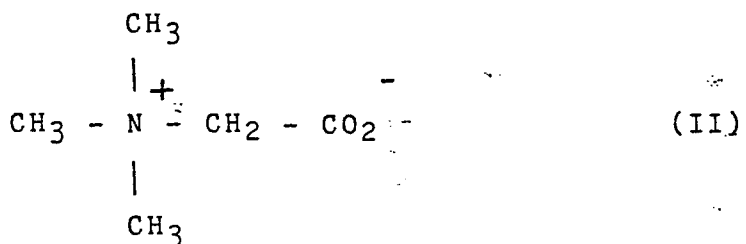
n est un entier de 2 à 4,

y est égal à 0 ou est un entier de 1 à 3,

et d'un sel choisi parmi les sulfates de métaux alcalins ou alcalino-terreux.

De tels systèmes épaississants sont décrits dans la demande EP 0077674 (UNILEVER). Dans ce document, on mentionne que les bêtaïnes qui ne comportent pas de groupe amido ne peuvent épaissir des compositions aqueuses. On mentionne aussi que les amido-bêtaïnes ne peuvent être épaissies avec un sel qui est un chlorure de sodium ou bromure de sodium. Enfin, on cite une publication LONZA dans laquelle une cocoamido-bétaïne contenant du chlorure de sodium peut être épaissie par addition d'un agent de surface anionique.

Dans la demande EP 0056595 (WELLCOME FOUNDATION), on décrit des compositions de shampoings contenant une bêtaïne de formule :

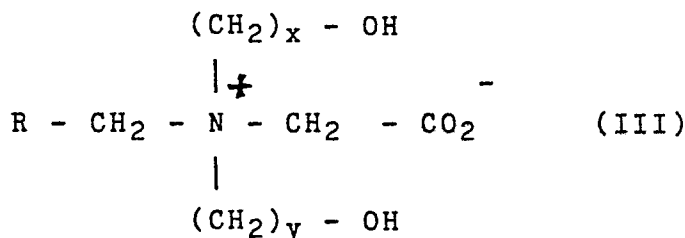


et un acide organique.

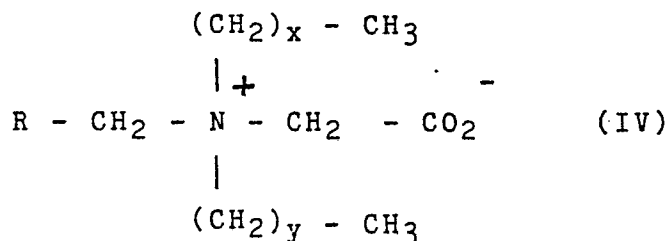
Ces compositions peuvent être sous forme de gels si on leur rajoute un épaississant tel qu'un agent de surface, par exemple un nonylphénol éthoxylé, ou tel qu'un polymère, par exemple un dérivé de cellulose.

Or, la demanderesse a constaté avec surprise, et contrairement à ce qui a été suggéré dans les publications antérieures, qu'une bétaine ne comportant pas de groupe amido peut en présence d'acides faibles être épaissie par des halogénures ou des sulfates de métaux alcalins ou alcalino-terreux.

Les bétaines sélectionnées par la demanderesse pour épaissir des compositions aqueuses contenant au moins un acide faible, en présence d'un halogénure de métal alcalin ou alcalino-terreux, sont choisies parmi les bétaines ayant la formule générale suivante :



ou la formule-générale suivante :



dans lesquelles R est un radical alkyle ou alcényle en C<sub>9</sub>-C<sub>17</sub>, x et y sont indépendants l'un de l'autre et sont des entiers compris entre 0 et 5.

De manière surprenante, les bétaines de formule III et IV, non seulement épaississent les compositions aqueuses d'acide faible, et ce en présence d'halogénure de métal alcalin ou alcalino-terreux, mais encore permettent de mettre en dispersion les parfums qui peuvent être introduits en fin de mélange sans qu'il y ait de séparation en deux phases. Or, le fait d'ajouter un parfum à la fin de la formulation constitue un grand avantage pour l'industriel. En effet, il peut fabriquer un mélange ne comportant pas de parfum et, avec le même mélange, il peut introduire au stade final un parfum qu'il peut faire varier en fonction des goûts et des habitudes des consommateurs.

Les bétaines sélectionnées par la demanderesse permettent en outre d'obtenir des compositions limpides et claires qui sont stables dans le temps, à température ambiante et jusqu'à + 40°C.

L'invention concerne donc une composition aqueuse acide épaissie, pour le nettoyage des sanitaires, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins une bétaine choisie parmi les bétaines ayant la formule (III) ou (IV), au moins un acide faible, au moins un sel, éventuellement un parfum, éventuellement un bactéricide, éventuellement un colorant, et de l'eau.

Le rapport en poids sel/bétaine est de préférence inférieur à environ 1,5 : 1. La composition contient de 0,5 à 10 % en poids d'au moins une bétaine de formule (III) ou (IV) et de 0,1 à 15 % en poids d'au moins un sel.

Elle contient de préférence de 2 à 8 % en poids d'au moins une bétaine de formule (III) ou (IV), de 0,5% à 6 % en poids d'au moins un acide faible, de 0,2 à 10 % en poids d'un sel.

En ce qui concerne la bétaine, on préfère tout particulièrement celles où x = y = 2 pour une bétaine de formule (III) et celles où x = y = 0 pour une bétaine de formule (IV).

L'acide faible est choisi de préférence parmi les acides formique, acétique, citrique, lactique, succinique,

gluconique, glutarique, adipique, malique ou leurs mélanges.

Le sel peut être choisi parmi les chlorures, bromures, iodures et sulfates de métaux alcalins ou alcalino-terreux. La composition est remarquable du fait qu'elle permet de mélanger tous les constituants et d'ajouter le parfum dans l'étape finale.

5 La description suivante, en regard des exemples annexés, permettra de comprendre comment l'invention peut être mise en pratique.

Sauf indications contraires, les quantités sont données en % en poids.

#### EXEMPLE COMPARATIF N°1

10 On mélange dans l'ordre indiqué :

- 9 g de bétaine REWOTERIC AM-TEG (\*) (fabriquée par REWO, contenant de 35 à 40 % de bétaine (III), 4,5% à 6,0% de NaCl, q.s.p. 100% d'eau).
- 4 g d'HCl (à 37 %)
- 0,20 ml de colorant (solution à 1 % dans l'eau)

15 - 0,25 ml de parfum

- 0,53 g d'agent bactéricide (à 50 %)
- qsp 100 g d'eau.

(\*) N-sulf-N,N-bis(2-hydroxyéthyl)glycinate

20 On obtient une composition ayant une viscosité de 150 mPa.s, mesurée au viscosimètre Epprecht, avec un mobile 2, à une vitesse de 200 tours/minute.

#### EXEMPLE COMPARATIF N°2

On mélange dans l'ordre indiqué :

- 9 g de bétaine AM-TEG
- 25 - 1,33 g d'acide phosphorique (à 75 %)
- 2,5 g d'acide formique (à 80 %)
- 0,53 g de bactéricide (à 50 %)
- 0,20 ml de colorant (à 1 %)
- 0,25 ml de parfum
- 30 - qsp 100 g d'eau.

Cette composition n'est pas visqueuse (moins de 50 mPa.s). Ainsi, cet exemple montre que la bétaine AMTEG en mélange avec des acides faibles ne permet pas d'obtenir une composition visqueuse.

#### EXEMPLE 1

35 On ajoute à la composition de l'exemple comparatif N°2, 3 g de NaCl.

On obtient une composition ayant une viscosité de 160 mPa.s mesurée à l'Epprecht mobile 2, vitesse 200 tours/minute.

Cette composition est claire et limpide, stable au stockage.

#### 40 EXEMPLE 2

On répète l'exemple 1 en remplaçant l'acide formique par l'acide acétique et en ajoutant 3 g de NaCl.

On obtient une composition ayant une viscosité de 180 mPa.s, claire et limpide, stable.

#### EXEMPLE 3

45 On effectue le mélange suivant :

- 9 g de bétaine TEGO N 192 de GOLDSCHMIDT sensiblement de même composition que la bétaine AM-TEG.
- 1,33 g d'acide phosphorique (à 75 %).
- 2,5 g d'acide formique (à 80 %).
- 0,20 ml de colorant (à 1 %).
- 50 - 0,25 ml de parfum.
- 0,53 g de bactéricide (à 50 %).
- 3 g de NaCl.
- qsp 100g d'eau.

55 On obtient une composition de viscosité 145 mPa.s contenant 2 % d'acide formique et 1 % d'acide phosphorique.

#### EXEMPLE 4

On étudie l'influence du rapport en poids de bétaine (III) par rapport au poids de sel.

60 On effectue les mêmes mélanges que dans l'exemple 3, mais on fait varier le taux de bétaine et le taux de sel.

On obtient les résultats suivants :

| % AM-TEG<br>(contenant<br>environ 5%<br>de NaCl et 35%<br>de bétaine) | % NaCl<br>rajouté | % NaCl<br>total | sel/bétaine | viscosité<br>ou<br>aspect |
|---|-------------------|-----------------|-------------|---------------------------|
|---|-------------------|-----------------|-------------|---------------------------|

|     |     |      |     |           |    |
|-----|-----|------|-----|-----------|----|
| 8   | 5   | 5,4  | 1,8 | 2 phases  | 10 |
| 6   | 5,5 | 5,8  | 2,4 | 2 phases  |    |
| 6,5 | 5   | 5,33 | 2,1 | 2 phases  | 15 |
| 7   | 2,3 | 2,46 | 1   | 92 mPa.s  |    |
| 9   | 3   | 3,27 | 1   | 200 mPa.s | 20 |

On voit donc que la quantité de sel ajoutée ne doit pas être trop importante; en tout cas on a pu constater que le rapport sel/bétaine doit être inférieur à 2 : 1 et de préférence égal à 1 : 1. De plus, pour donner en présence d'un parfum une viscosité de l'ordre de 180 mPa.s, la quantité de bétaine doit être supérieure à 3 % en poids, de préférence 3,6 % en poids, et la quantité de NaCl doit être sensiblement égale, en % en poids.

#### EXEMPLE 5

On effectue le même mélange que dans l'exemple 3, mais on introduit en tant qu'acide un mélange:

- 1/3 d'acide glutarique
- 1/3 d'acide adipique
- 1/3 d'acide succinique,

vendu par BASF sous le nom commercial SOKALAN DCS.

On obtient une viscosité de 200 mPa.s.

#### EXEMPLE 6

On effectue le mélange suivant :

- 0,5 % d'acide citrique
- 0,5 % d'acide phosphorique
- 2 % d'acide formique
- 3,6 % de bétaine du produit AM-TEG (en 100%)
- 0,002 % de colorant
- 0,265 % de bactéricide
- 3 % de NaCl
- qsp 100 % d'eau.

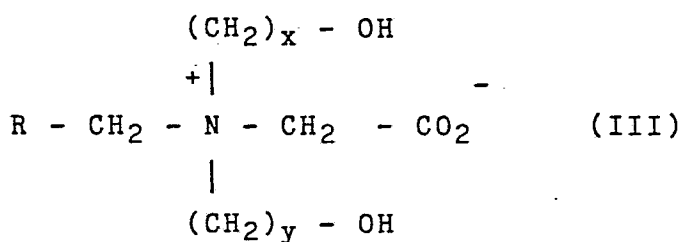
On obtient une composition ayant une viscosité de 520 mPa.s. En rajoutant 0,25 % de parfum, on obtient selon la nature du parfum une viscosité comprise entre 100 et 400 mPa.s.

#### EXEMPLE 7

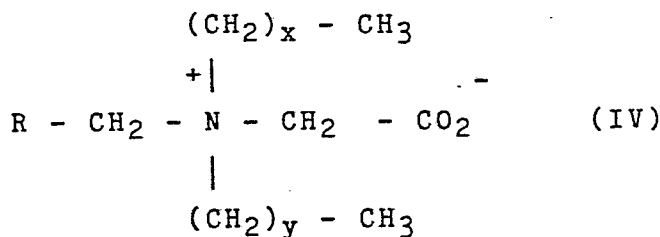
On effectue le même mélange que dans l'exemple 3, mais on modifie l'ordre d'introduction, à savoir que l'on introduit le parfum en fin de formulation. On obtient une formule stable, dont le point de trouble est supérieur à + 80°C.

#### Revendications

- 1/ Composition aqueuse acide épaissie, pour nettoyage des sanitaires, caractérisée en ce qu'elle contient au moins une bétaine choisie parmi les bétaines de formule générale :



ou de formule générale :



dans lesquelles R est un radical alkyle ou alcényle en C<sub>9</sub> à C<sub>17</sub>, x et y sont indépendants l'un de l'autre et sont des entiers compris entre 0 et 5,

ainsi que :

au moins un acide faible,  
au moins un sel,  
éventuellement un parfum,  
éventuellement un bactéricide,  
éventuellement un colorant, et  
de l'eau.

2/ Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le rapport en poids sel/bétaïne est inférieur à environ 2 : 1.

3/ Composition selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisée en ce qu'elle contient de 0,5 à 10 % en poids de bêtaïne.

4/ Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient de 0,1 à 15% en poids d'un sel.

5/ Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle contient 2 à 8 % en poids d'une bêtaïne,  
0,5 à 6 % en poids d'au moins un acide faible,  
0,2 à 10 % en poids d'un sel.

6/ Composition selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que l'acide faible est choisi parmi les acides formique, acétique, citrique, lactique, succinique, gluconique, glutarique, adipique, malique ou leurs mélanges.

7/ Composition selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le sel est choisi parmi les chlorure, bromure, iodure et sulfate de métaux alcalins ou alcalino-terreux.

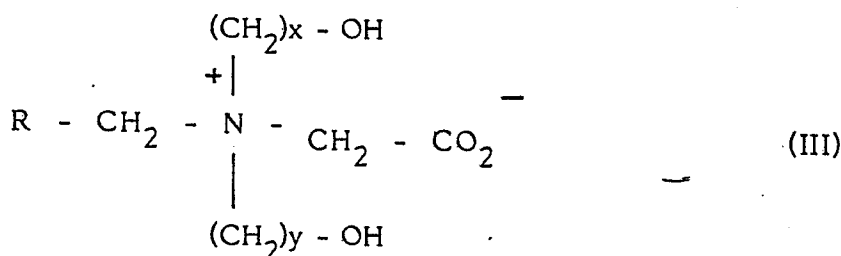
8/ Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que le sel est le chlorure de sodium.

9/ Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce qu'elle contient 2 % d'acide formique et 1 % d'acide phosphorique.

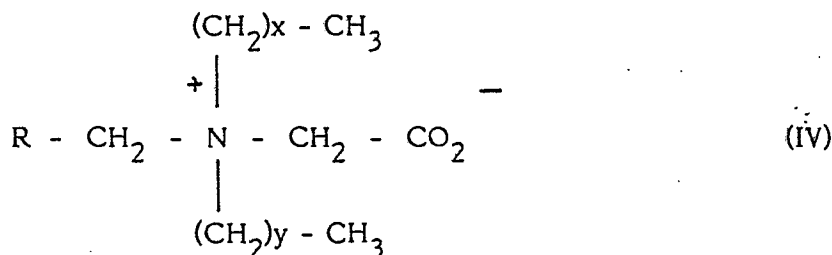
10/ Procédé de préparation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée en ce qu'on mélange tous les constituants et qu'on ajoute le parfum dans l'étape finale.

Revendications pour les Etats contractants suivants : AT ES GR

1. Procédé de préparation d'une composition aqueuse acide épaissie caractérisé en ce qu'il consiste à ajouter à au moins une bêtaïne choisie parmi les bêtaïnes de formule générale :



ou de formule générale :



dans lesquelles R est un radical alkyle ou alcényle en C<sub>9</sub> à C<sub>17</sub>, x et y sont indépendants l'un de l'autre et sont des entiers compris entre 0 et 5,

ainsi que :

au moins un acide faible

au moins un sel,

éventuellement un parfum,

éventuellement un bactéricide,

éventuellement un colorant, et

de l'eau.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport en poids sel/bétaïne est inférieur à environ 2 : 1.

3. Procédé selon la revendication 1 et la revendication 2, caractérisé en ce que la quantité de bêtaïne se situe entre 0,5 et 10 % en poids.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la quantité de sel se situe entre 0,1 et 15 % en poids.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les préparations des différents constituants du mélange se situent :

- pour la bêtaïne entre 2 à 8 % en poids

- pour au moins un acide faible entre 0,5 et 6 % en poids

- pour le sel entre 0,2 et 10 % en poids.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'acide faible est choisi parmi les acides formique, acétique, citrique, lactique, succinique, gluconique, glutarique, adipique, malique ou leurs mélanges.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le sel est choisi parmi les chlorure, bromure, iodure et sulfate de métaux alcalins ou alcalino-terreux.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le sel est le chlorure de sodium.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'acide faible est un mélange de 2 % d'acide formique et de 1 % d'acide phosphorique.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le parfum est ajouté lors de l'étape finale après mélange des autres constituants.