

12 **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

21 Numéro de dépôt: **89402908.1**

51 Int. Cl.⁵: **C11D 3/39, D06L 3/02**

22 Date de dépôt: **23.10.89**

Le titre de l'invention a été modifié (Directives relatives à l'examen pratiqué à l'OEB, A-III, 7.3)

30 Priorité: **25.10.88 ES 8803242**

43 Date de publication de la demande:
23.05.90 Bulletin 90/21

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

71 Demandeur: **S.A. CAMP FABRICA DE JABONES**
Calle de Fray Carbo, 24
Granollers (Barcelona)(ES)

72 Inventeur: **Calbet Salesas, Josep**
C/. Alfons Sala, 149, 7-2
E-08202 Sabadell Barcelona(ES)
Inventeur: **PI Subirana, Rafael**
c/. Roger de Flor, 10, 8-2
E-08400 Granollers Barcelona(ES)
Inventeur: **Casabo Gispert, Jaume**
Paseo Maragall, 37-39, 2-1
E-08026 Barcelona(ES)
Inventeur: **Teixidor i Bombardo, Francesc**
Pin i Soler, 42
E-08193 Bellaterra Barcelona(ES)
Inventeur: **Lucena Dominguez, Nativitat**
Tamarit 126, Atico, 1, esc. izq.
E-08291 Ripollet Barcelona(ES)

74 Mandataire: **Ahner, Francis et al**
CABINET REGIMBEAU, 26, avenue Kléber
F-75116 Paris(FR)

54 **Compositions de blanchiment pour matières textiles, efficaces à basses températures.**

57 La présente invention concerne une composition de blanchiment pour des matières textiles et/ou cellulosiques à haute efficacité à de basses températures, caractérisée en ce qu'elle contient des composés peroxydes, des sels solubles de métaux divalents de numéro atomique entre 25 et 29 inclus et des agents séquestrants de type ligand qui forment, en milieu aqueux, avec lesdits métaux divalents, des complexes catalyseurs de blanchiment, qui, aux pH alcalins des bains de blanchiment, ont une charge positive nette.

Elle concerne également un procédé de blanchiment de fibres textiles et/ou cellulosiques utilisant ladite composition de blanchiment.

EP 0 369 841 A2

COMPOSITIONS DE BLANCHIMENT POUR MATIERES TEXTILES ET/OU CELLULOSIQUES A HAUTE EFFICACITE A BASSES TEMPERATURES ET PROCEDE DE BLANCHIMENT LES UTILISANT

La présente invention se rapporte à des compositions de blanchiment à base de composés peroxydes et de complexes de métaux divalents de numéros atomiques entre 25 et 29.

L'utilisation de composés peroxydes dans des compositions pour le lavage du linge et d'autres compositions d'utilisation domestique ou industrielle est connue depuis longtemps. Ces composés sont en effet particulièrement utiles pour l'élimination de taches ayant une teneur significative en matière colorée telles que celles de café, thé, fruits, vin, cosmétique, etc...

A cette fin, on a utilisé une grande variété de peroxydes tels que le peroxyde d'hydrogène, les persels inorganiques comme les perborates, percarbonates, persulfates, perphosphates par exemple, et les acides percarboxyliques organiques.

Parmi ces composés, ceux qui produisent du peroxyde d'hydrogène en dissolution sont très efficaces à des températures élevées mais leur efficacité diminue de manière importante lorsque la température diminue, et par conséquent, ils ne sont pas appropriés pour les utilisations actuelles de lavage domestique qui comportent des températures relativement basses. D'autre part, la nécessité de travailler à des températures élevées dans les procédés industriels qui utilisent ce genre de composés, implique des frais d'énergie élevés qui se répercutent sur le coût de ceux-ci.

Pour résoudre ce problème, on a proposé d'ajouter aux compositions de blanchiment à base de peroxydes, des composés organiques contenant par exemple des groupes ester et/ou amide qui permettent d'améliorer l'efficacité du blanchiment à basses températures par génération d'acides peroxydes. Toutefois, ces composés, qui dans l'état de la technique sont connus comme activateurs de blanchiment, doivent être ajoutés en proportions relativement élevées pour être efficaces. Par conséquent, on augmente le coût du produit et en outre l'activateur de blanchiment risque d'interférer avec d'autres agents de la composition.

En fait, la totalité du peroxyde présent dans les compositions de blanchiment n'est pas utilisée de façon efficace pour oxyder la matière colorée qui compose les taches. En réalité, une partie du peroxyde se décompose en l'anion correspondant et en de l'oxygène gazeux qui n'intervient pas dans le blanchiment, et cette décomposition représente la perte d'une quantité significative de peroxydes qui sont des substances coûteuses.

Depuis longtemps, on sait que les métaux lourds présents comme impuretés dans l'eau de lavage catalysent la décomposition des peroxydes. On a proposé pour éviter cet effet, de stabiliser les peroxydes par ajout aux compositions de blanchiment de séquestrants puissants, tels que, entre autres, l'acide éthylènediamine tétraacétique (EDTA) ou l'acide diéthylènetriamine pentaacétique (DTPA), de façon à ce qu'en réduisant la quantité de métal libre la décomposition des peroxydes diminue.

La technique antérieure décrit également des solutions qui vont au-delà de la stabilisation des peroxydes contre l'effet catalytique de la décomposition produite par les métaux lourds et qui essaient de régler cet effet catalytique de façon que cela se traduise par une augmentation de l'activité de blanchiment.

Il a aussi été proposé, lors de l'utilisation du manganèse comme catalyseur de blanchiment, d'ajouter des substances qui produisent en dissolution des anions carbonate ou d'ajouter un mélange d'orthophosphates et de phosphates condensés qui agissent en outre comme agent renforçateur du lessivage, tel que cela est expliqué dans les brevets européens 82.563 et 111.964.

On a également décrit l'emploi d'ions manganèse accompagnés de substances qui laissent dans le bain de lavage une petite concentration d'ions Ca^{2+} qui favorisent l'action catalytique du manganèse tel que le décrit le brevet américain 4 620 935.

Une autre approche à la solution de ce problème consiste à ajuster la quantité de métal libre en dissolution pour obtenir le bilan optimal entre l'activité oxydante et la décomposition des peroxydes.

Dans ce sens, le brevet britannique n° 984 459 propose comme solution au lessivage à hautes températures, d'ajouter à la composition de blanchiment du cuivre divalent et un excès de séquestrant qui forme avec le cuivre des complexes de constante de formation entre 10^{11} et 10^{15} de façon à ce que la quantité de métal libre en dissolution soit maintenue entre 10^{-6} Molaire et 10^{-5} Molaire qui, selon ce brevet, est la concentration de métal libre optimale pour obtenir la meilleure efficacité de blanchiment. Les séquestrants avec des constantes de formation inférieures à 10^{11} libèrent une quantité de métal libre excessive ce qui provoque une décomposition rapide des peroxydes alors que les séquestrants dont les complexes ont des constantes de formation supérieures à 10^{15} réduisent trop la quantité de métal libre en solution ce qui minimise l'activation de l'agent de blanchiment.

Comme solution d'alternative, la demande de brevet européen n° 72.166 propose l'utilisation d'un métal lourd ayant une activité catalytique élevée pour la décomposition des peroxydes, accompagné d'un

métal auxiliaire à faible activité catalytique, tout cela en présence d'un défaut de séquestrant qui forme, avec ces métaux, des complexes d'une constante de formation supérieure à 10^{15} .

Le brevet américain 3.156.654 propose, pour améliorer l'efficacité des compositions de blanchiment à base de peroxydes, l'ajout au bain de lavage d'un complexe de métal lourd de façon à maintenir le métal
5 sous une forme complexée et inactive dans le bain tout en laissant cependant suffisamment libre ce métal pour qu'il puisse être absorbé sur le tissu en catalysant à ce niveau la décomposition des peroxydes de façon à ce que cette décomposition, une fois localisée sur le tissu, se traduise en une meilleure efficacité du blanchiment.

Le complexant doit être choisi de façon à maintenir à de bas niveaux la concentration de métal libre
10 dans la dissolution pour éviter des décompositions élevées, mais en tenant compte du fait que des séquestrants trop forts empêcheraient l'adsorption du métal libre sur le tissu et par conséquent annuleraient l'activité catalytique. Ce brevet décrit comme séquestrants et les plus appropriés les acides aminocarboxyliques dans lesquels l'atome d'azote est séparé du groupe carboxylique au plus par deux atomes de carbone.

Les complexants utilisés actuellement possèdent généralement des charges négatives aux pH employés dans les procédés de lavage et de blanchiment, et par conséquent les complexes formés avec les métaux divalents sont neutres ou même chargés négativement.

On a découvert maintenant que certains complexes de métaux lourds divalents qui, dans les conditions de pH alcalin habituelles des procédés de blanchiment ont une charge positive nette, sont particulièrement
20 efficaces dans le blanchiment avec des peroxydes à basses températures. Ces complexes n'agissent pas de manière à contrôler la quantité de métal libre afin que ce dernier puisse catalyser la décomposition efficacement, mais catalysent eux-mêmes cette décomposition sur les substrats à blanchir de façon à obtenir une efficacité de blanchiment à basses températures supérieure à celle que l'on obtient avec la catalyse à l'aide du métal libre.

Le but de la présente invention est donc de proposer une composition pour le blanchiment de fibres textiles et/ou de matières cellulosiques, et efficace à de basses températures à base de composés peroxydes et de catalyseurs de blanchiment capables de renforcer l'action des peroxydes à basses températures, même en l'absence de ce qu'on appelle les "activateurs de blanchiment", ou les "précurseurs de peracides".

Plus précisément la présente invention se rapporte à une composition de blanchiment pour des
30 matières textiles et/ou cellulosiques à haute efficacité à de basses températures, caractérisée en ce qu'elle contient des composés peroxydes, des sels solubles de métaux divalents de numéro atomique compris entre 25 et 29 inclus et des agents séquestrants de type ligand qui forment, en milieu aqueux, avec lesdits métaux divalents, des complexes catalyseurs de blanchiment qui, aux pH alcalins des bains de blanchiment, ont une charge positive nette.

Ces complexes métalliques chargés positivement aux pH alcalins habituels des procédés de blanchiment, ont soit des sites de coordination libres ou peuvent évoluer dans le bain de lavage en des espèces complexes chargées positivement qui possèdent ces sites de coordination libres.

Ces sites de coordination libres sont fondamentaux pour que l'espèce puisse catalyser la décomposition
40 des peroxydes.

Les ligands appropriés pour la réalisation des compositions de blanchiment décrites dans la présente invention sont des composés bi ou polydentés qui, à un pH alcalin, forment, avec les métaux divalents des complexes à charge nette positive. Sans pour autant vouloir être limité par une telle observation, il semble que l'activité supérieure observée avec les compositions selon l'invention soit issue de la facilité d'adsorption
45 sur les fibres textiles et/ou cellulosiques des structures chargées positivement.

Il a été mis en évidence que les ligands à même de former avec le cuivre divalent des complexes de constantes de formation globale supérieure à 10^{15} sont particulièrement indiqués pour la réalisation des complexes faisant l'objet de la présente invention.

En particulier, les diamines sont appropriées comme ligands pour la réalisation des catalyseurs décrits
50 dans la présente invention. Les atomes d'azote des diamines sont séparés par une chaîne ayant au maximum cinq atomes et ils peuvent être éventuellement substitués. Les substituants peuvent être des groupes fonctionnels à l'aide desquels les diamines peuvent ou non établir des chélations supplémentaires avec le métal divalent avec lequel elles forment les complexes.

Parmi les séquestrants qui répondent aux conditions indiquées ci-dessus, nous pouvons citer à titre
55 indicatif les suivants :

| | ligands | constantes de formation avec cuivre divalent |
|----|--|---|
| 5 | 1,2-cyclohexyldiamine | 10^{15} |
| | 1,2-éthylènediamine | $3,2 \cdot 10^{19}$ |
| | 1,3-propylènediamine | $1,6 \cdot 10^{17}$ |
| | 1,2-propylènediamine | $1,3 \cdot 10^{20}$ |
| | diéthylènetriamine | $2,5 \cdot 10^{20}$ |
| | 2,2'-bipyridine | $1,3 \cdot 10^{17}$ |
| 10 | 1,4,8,11-tétraase-2,3,9,10 tétraméthylcyclotétradécane - 1,3,8,10-tetraène | 10^{20} |

Selon une caractéristique particulière de la présente invention, la composition de blanchiment contient les composants essentiels suivants :

- 15 - de 0,001 % à 5 % exprimés en poids du cation d'un sel de cation divalent de métal de numéro atomique compris entre 25 et 29 inclus ;
- de 0,001 % à 10 % de ligands qui peuvent former avec le métal des complexes chargés positivement avec soit des sites de coordination libres ou pouvant évoluer en milieu aqueux en des espèces qui ont ces sites de coordination libres, et
- 20 - de 80 % à 100 % de composés peroxydes avec un rapport molaire entre la quantité de ligand et la quantité d'ions métalliques compris entre 0,5 et 100.

La dose habituelle, dans les procédés de blanchiment en utilisant les compositions décrites dans la présente invention est comprise entre 1 g/l et 10 g/l de façon à ce que la concentration de catalyseur de blanchiment exprimée sous forme de parties par million de métal dans le bain de lavage soit comprise entre 0,1 ppm et 50 ppm, et de préférence entre 1 et 20 ppm.

Les cations métalliques appropriés pour la formation des complexes catalyseurs de blanchiment sont ceux dont le nombre atomique est compris entre 25 et 29, à savoir un des suivants : manganèse, fer, cobalt, nickel et cuivre.

Quant à la quantité de ligand, celle-ci est fixée par la quantité de métal employée et elle est telle que le rapport molaire ligand/métal se trouve compris entre environ 0,5 et 100.

La composition peut être constituée par les précurseurs du complexe catalyseur, à savoir un sel soluble d'un cation métallique de numéro atomique compris entre 25 et 29, un ligand formant avec ce cation métallique des complexes qui, dans des conditions alcalines, ont une charge nette positive et les composés peroxydes, ou bien ces précurseurs du catalyseur peuvent être déjà être combinés dans la composition formant le complexe catalyseur.

On peut également ajouter au bain de blanchiment les composants séparément de sorte que, dans ce bain, ils forment le complexe catalyseur en question. Dans cette éventualité, il est nécessaire d'ajouter d'abord au bain de lavage, le ligand et ensuite le métal car la présence du métal non complexé décomposerait le composé peroxyde présent dans ce bain.

La composition de blanchiment selon la présente invention peut être utilisée également comme additif de blanchiment dans des compositions finales de détergents.

La présente invention se rapporte également à un procédé de blanchiment caractérisé en ce que l'on introduit dans le bain de lavage une composition de blanchiment selon l'invention.

A titre d'exemple et sans qu'il puisse être considéré restrictif de la portée de la présente invention, nous présentons ci-dessous les résultats en pourcentage de saleté éliminée en lavant des échantillons de 5 x 5 cm de EMPA-114 avec des compositions de blanchiment selon la présente invention.

Par la dénomination EMPA-114, on entend désigner des tissus standard de coton tachés avec du vin rouge selon les standards du Eidgenössischesmaterialprüfungsamt de Suisse.

Pour déterminer le pourcentage de saleté éliminée, on mesure les réflectances des tissus non tachés (R_i), des tissus tachés avant leur lavage (R_b) et des tissus une fois lavés (R_r).

Les mesures de réflectance s'obtiennent à l'aide d'un appareil Elrepho de la Maison Carl Zeiss avec une lampe à xénon, des barrières d'ultraviolets FL40 et FL46 et un filtre 10.

Pour calculer le pourcentage de saleté éliminée on utilise la formule suivante :

$$D = \frac{R_r - R_b}{R_i - R_b} \times 100$$

5

où R_r , R_b et R_i correspondent aux indications données ci-dessus et D représente le pourcentage de saleté éliminée.

Pour faciliter la nomenclature des complexes utilisés dans ces exemples on utilisera les abréviations suivantes pour les ligands qui font partie des complexes :

| Ligand | Abréviation |
|---|-------------|
| 1,2-cyclohexyldiamine | cyclohex. |
| 1,2-éthylènediamine | en |
| 1,2-propylènediamine | prop |
| diéthylènetriamine | dien |
| 1,4,8,11-tétraase-2,3,9,10 tétraméthyl cyclotétradécane - 1,3,8,10-tétraène | TTCT |

20

Tel qu'indiqué ci-dessus, les composés qui interviennent dans les compositions décrites dans la présente invention se combinent pour former des compositions de blanchiment complètes qui sont celles que l'on ajoute aux bains de lavage. Toutefois, afin de faciliter la comparaison entre les lavages avec différents catalyseurs, on élabore les expériences expliquées ci-après en partant d'une unique solution de blanchiment à base de perborate de sodium monohydraté et en ajoutant à des parties aliquotes de cette solution les différents catalyseurs.

De cette manière et comme étape préalable à la réalisation de l'expérimentation, on prépare une dissolution de 13 gr de perborate de sodium monohydraté en 10000 cc d'eau désionisée et on prend des parties aliquotes de 1000 cc que l'on maintient à 30°C en agitant à 225 tpm à l'aide d'un agitateur mécanique.

On ajoute à ces solutions 6 morceaux de tissu taché standard EMPA-114 de 5 x 5 cm et les quantités de complexe préformé indiquées dans le tableau suivant :

| Ref | Métal | Ligand | [M] | [L]/[M] |
|-----|------------------|----------|---------|---------|
| 1 | ---- | ---- | -- | ----- |
| 2 | Cu ²⁺ | --- | 2ppm | 0 |
| 3 | Cu ²⁺ | pro | 6ppm | 2 |
| 4 | Cu ²⁺ | dien | 3 ppm | 1 |
| 5 | Cu ²⁺ | cyclohex | 0,9 ppm | 2 |
| 6 | Cu ²⁺ | TTCT | 2 ppm | 1 |
| 7 | Cu ²⁺ | en | 4,3 ppm | 2 |
| 8 | Ni ²⁺ | en | 6 ppm | 3 |
| 9 | Mn ²⁺ | en | 0,5 ppm | 100 |
| 10 | Mn ²⁺ | en | 0,5 ppm | 10 |

Dans ce tableau [M] représente la concentration en cations métalliques dans le bain de lavage et [L]/[M] représente le rapport entre la concentration molaire en ligands et la concentration molaire en cations métalliques dans le bain.

Après 30, 60 et 90 minutes on retire 2 échantillons de tissu et après les avoir rincés dans de l'eau et les avoir laissés sécher, on mesure leur réflectance (R_r) et on introduit le résultat dans la formule de calcul du pourcentage de saleté éliminée. Le tableau ci-dessous représente les pourcentages de saleté éliminée dans chacune des compositions de référence à 30, 60 et 90 minutes.

| Ref | 30 min | 60 min | 90 min |
|-----|--------|--------|--------|
| 1 | 38,4 | 45,6 | 53,2 |
| 2 | 35,3 | 43,8 | 50,8 |
| 3 | 50,8 | 77,3 | 90,3 |
| 4 | 54,4 | 79,2 | 87,9 |
| 5 | 38,1 | 60,1 | 80,1 |
| 6 | 30,2 | 42,3 | 63,7 |
| 7 | 57,1 | 90,3 | 98,5 |
| 8 | 40,2 | 51,4 | 62,8 |
| 9 | 65,0 | 75,8 | 78,9 |
| 10 | 54,0 | 77,0 | 90,9 |

Les figures 1, 2, 3 annexées à la présente description représentent 3 graphiques qui reproduisent le pourcentage de saleté éliminée respectivement après 30, 60 et 90 minutes dans chacune des solutions de blanchiment.

En observant ces graphiques, on peut voir clairement que le degré de blanc augmente en réalisant le blanchiment des tissus avec des compositions qui contiennent les catalyseurs décrits dans la présente invention.

Revendications

1. Composition de blanchiment pour des matières textiles et/ou cellulosiques à haute efficacité à de basses températures, caractérisée en ce qu'elle contient des composés peroxydes, des sels solubles de métaux divalents de numéro atomique entre 25 et 29 inclus et des agents séquestrants de type ligand qui forment, en milieu aqueux, avec lesdits métaux divalents, des complexes catalyseurs de blanchiment qui, aux pH alcalins des bains de blanchiment, ont une charge positive nette.

2. Composition de blanchiment selon la revendication 1, caractérisée en ce que les complexes catalyseurs de blanchiment à charge positive ont soit des sites de coordination libres ou peuvent évoluer dans le bain de blanchiment en des espèces qui possèdent ces sites de coordination libres.

3. Composition de blanchiment selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que les ligands qui interviennent dans les complexes catalyseurs sont des ligands qui forment avec le cuivre divalent des complexes de constantes de formation supérieures à 10^{15} .

4. Composition de blanchiment selon la revendication 3, caractérisée en ce que les ligands sont des diamines dont les atomes d'azote sont séparés par une chaîne d'au plus 5 atomes et qui sont éventuellement substitués par des groupes fonctionnels.

5. Composition selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que la quantité de ligand et la quantité de métal divalent utilisées sont telles que le rapport molaire ligand/métal est compris entre environ 0,5 et 100.

6. Composition de blanchiment selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce qu'elle contient les composants essentiels suivants :

- de 0,001 % à 5 % exprimés en poids du cation d'un sel de cation divalent de métal de numéro atomique compris entre 25 et 29 inclus ;

- de 0,001 % à 10 % de ligands qui peuvent former avec le métal des complexes chargés positivement avec soit des sites de coordination libres ou pouvant évoluer en milieu aqueux en des espèces qui ont ces sites de coordination libres, et

- de 80 % à 100 % de composés peroxydes avec un rapport molaire entre la quantité de ligand et la quantité d'ions métalliques compris entre 0,5 et 100.

7. Composition de blanchiment selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- 0,002 % à 10 % d'un complexe de cation divalent de métal de numéro atomique compris entre 25 et 29 inclus, avec un ligand de sorte que le complexe résultant possède en pH alcalin une charge nette positive et des sites de coordination libres,

- 0 % à 5 % en excès de ligands qui peuvent former avec le métal des complexes chargés positivement avec soit des sites de coordination libres ou qui peuvent évoluer dans un milieu aqueux en des espèces qui ont ces sites de coordination libres, et

- 85 % à 100 % de composés peroxydes.

8. Procédé de blanchiment de fibres textiles et/ou cellulosiques, caractérisé en ce que l'on utilise une composition de blanchiment selon l'une des revendications 1 à 7.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

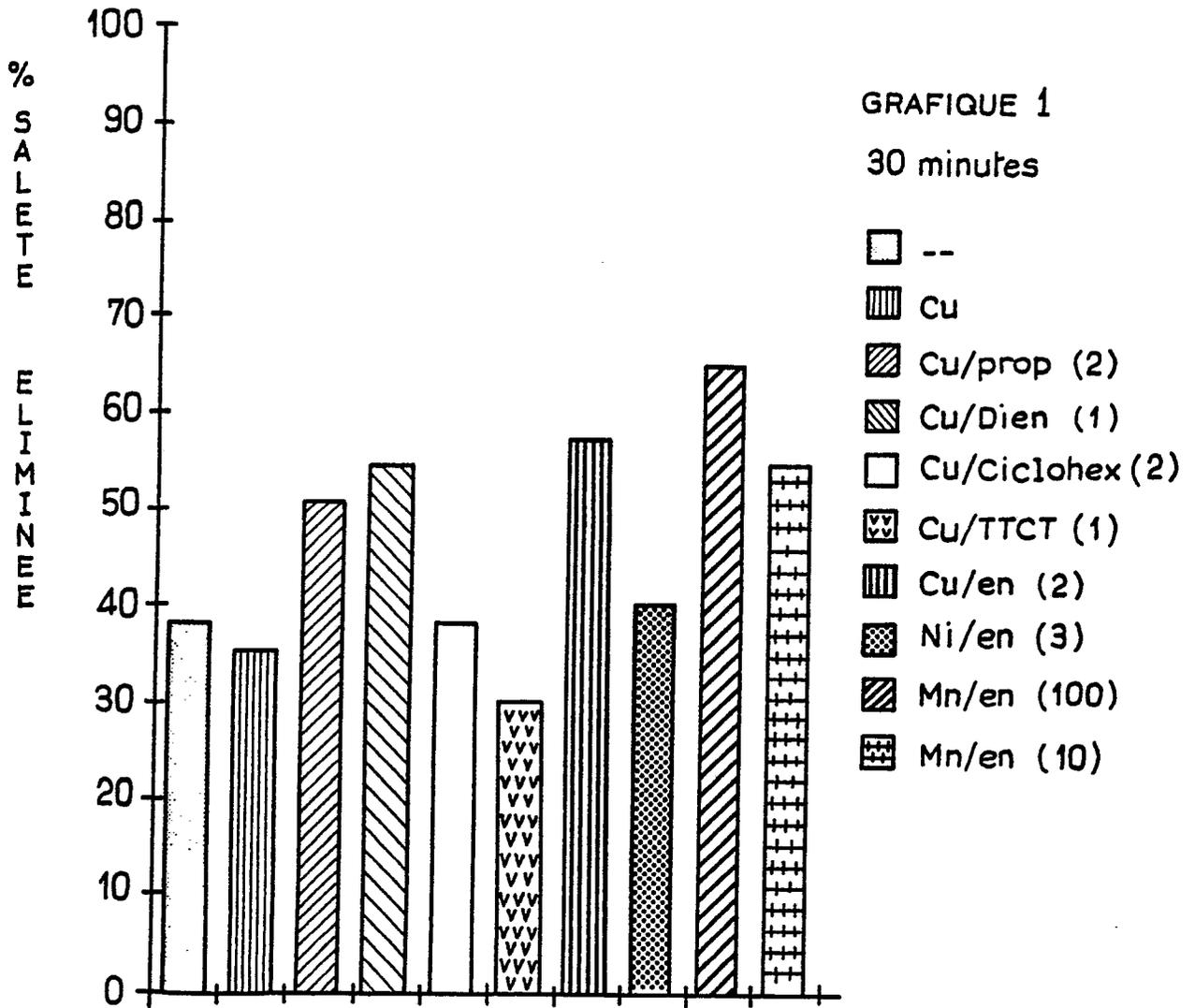


FIG.1

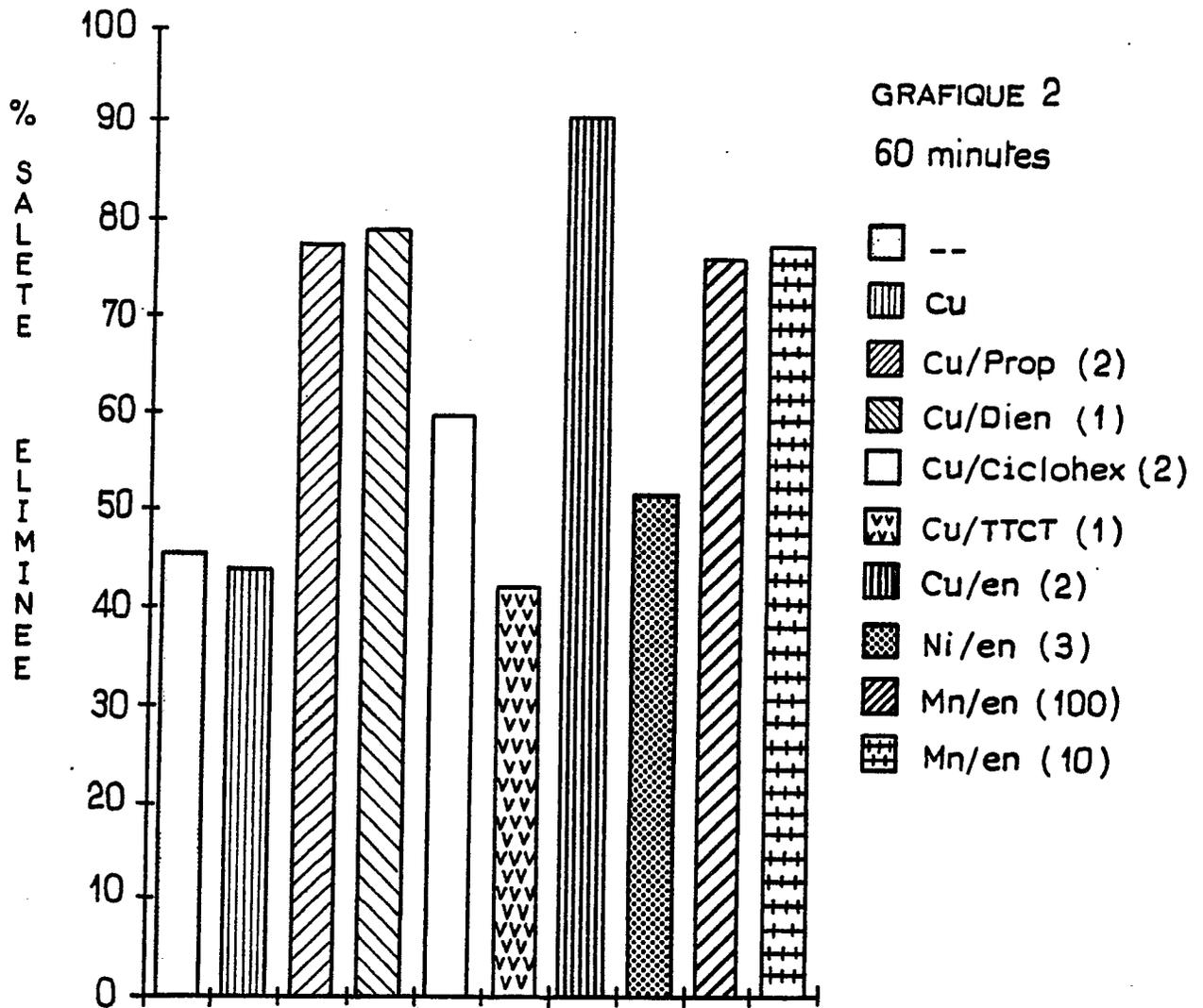


FIG. 2

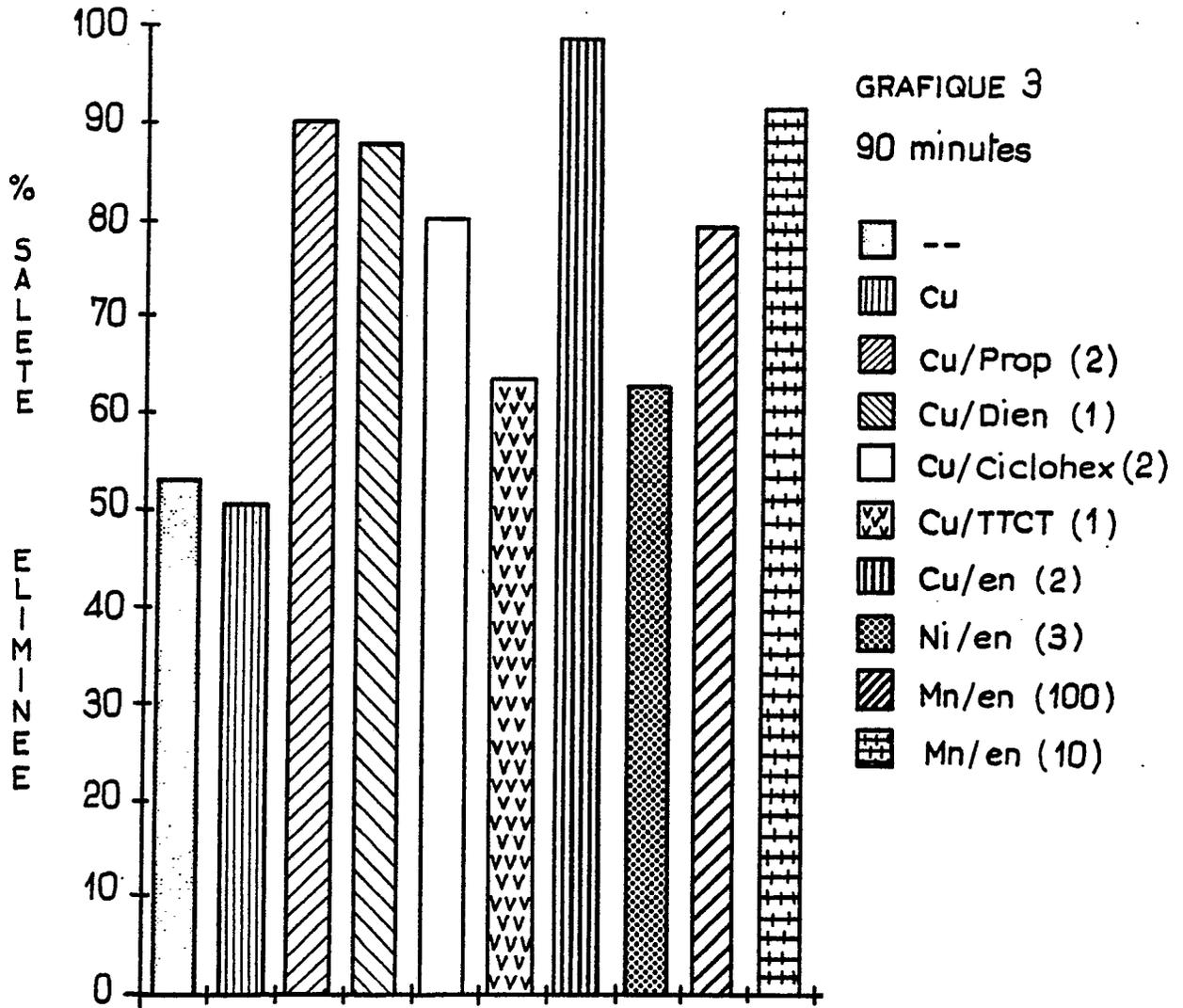


FIG. 3