



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 414 581 B2**

(12) **NOUVEAU FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention de la
décision concernant l'opposition:
15.10.2003 Bulletin 2003/42

(51) Int Cl.7: **C11D 3/39**

(45) Mention de la délivrance du brevet:
20.09.1995 Bulletin 1995/38

(21) Numéro de dépôt: **90401635.9**

(22) Date de dépôt: **13.06.1990**

(54) **Compositions de blanchiment pour textiles, efficaces aux basses températures**

Bei niedrigen Temperaturen wirksame Bleichmittelzusammensetzungen für Textilien

Textile bleaching compositions effective at low temperatures

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

(74) Mandataire: **Ahner, Francis et al**
Cabinet Régimbeau
20, rue de Chazelles
75847 Paris cedex 17 (FR)

(30) Priorité: **14.06.1989 ES 8902082**

(43) Date de publication de la demande:
27.02.1991 Bulletin 1991/09

(56) Documents cités:
EP-A- 0 111 963 EP-A- 0 123 489
EP-A- 0 141 470 EP-A- 0 224 953
EP-A- 0 272 030 EP-B- 0 072 166
EP-B- 0 124 341 EP-B- 0 127 910
EP-B- 0 172 602 DE-A- 3 002 271

(73) Titulaire: **S.A. CAMP FABRICA DE JABONES**
Granollers (Barcelona) (ES)

(72) Inventeurs:
• **Pi I Subirana, Rafel**
E-08400 Granollers (Barcelone) (ES)
• **Calbet Salesas, Josep**
E-08202 Sabadell (Barcelone) (ES)

• **Kirk-Othmer "Encyclopedia of Chemical
Technology", 3rd ed., Vol.6,p.531**

EP 0 414 581 B2

Description

[0001] La présente invention concerne des compositions détergentes ayant un effet de blanchiment sur les textiles, adaptées pour contenir un système de blanchiment à base de composés peroxydés et de complexes de métaux divalents de numéro atomique compris entre 25 et 29 (ou de leurs précurseurs), qui ont, dans les conditions du lavage, une charge nette positive et jouent le rôle de catalyseurs de la décomposition des peroxydes, augmentant l'efficacité de blanchiment des compositions détergentes aux basses températures.

ARRIERE-PLAN DE L'INVENTION

[0002] On connaît depuis longtemps l'utilisation de composés peroxydés dans des compositions pour le lavage du linge et d'autres compositions destinées à une utilisation domestique ou industrielle, ces composés étant particulièrement utiles pour éliminer les taches ayant une teneur significative en matières colorées, comme les taches de café, de thé, de fruits, de vin et de cosmétiques.

[0003] Dans ce but, on utilise une grande variété de peroxydes, comme le peroxyde d'hydrogène, les persels minéraux comme les perborates, les percarbonates, les persulfates, les perphosphates et analogues, et les acides percarboxyliques organiques.

[0004] Parmi ces composés, ceux qui produisent du peroxyde d'hydrogène en solution sont très efficaces aux températures élevées, mais leur efficacité diminue très notablement lorsque la température baisse, ce qui les rend mal adaptés à la pratique actuelle du lavage domestique, qui met en jeu des températures relativement basses. En outre, la nécessité de travailler à des températures élevées dans les opérations de lavage industriel qui emploient ce type d'agents de blanchiment implique une forte dépense énergétique, qui a des répercussions sur le coût des opérations.

[0005] Pour résoudre ce problème, on a proposé d'ajouter des composés organiques contenant, par exemple, des groupes ester, nitrile et/ou amide, aux compositions détergentes renfermant des agents de blanchiment à base de peroxydes, ces composés permettant d'améliorer l'efficacité du blanchiment aux basses températures, en produisant des peracides. Cependant, ces composés, que l'on connaît dans la technique sous le nom d'activateurs de blanchiment, doivent être ajoutés en proportions relativement élevées pour être efficaces. Par conséquent, le coût du produit s'accroît, avec, en outre, la possibilité pour l'activateur de blanchiment d'entraver l'action des autres constituants des formulations finies.

[0006] Une autre solution décrite pour améliorer le comportement des détergents avec les agents de blanchiment peroxydés consiste à incorporer dans la formulation de petites quantités de cations métalliques sous forme de complexes de coordination, pour que la capacité intrinsèque des cations métalliques à décomposer les peroxydes demeure contrôlée, ce qui permet d'obtenir un effet bénéfique sur l'efficacité du blanchiment des peroxydes, comme le décrivent, par exemple, le brevet britannique n° 984 459, les brevets US n° 3 156 654 et n° 3 532 634, la demande de brevet EP n° 0 272 030 et la demande de brevet DE-A-n° 30 02 271.

[0007] Dans notre demande de brevet espagnol numéro 8803242, on propose d'utiliser certains complexes de métaux lourds divalents qui, dans les conditions de pH alcalin habituelles des opérations de blanchiment, ont une charge nette positive et sont très efficaces pour réaliser le blanchiment avec des peroxydes aux basses températures.

[0008] Lesdits complexes n'agissent pas en réglant la quantité de métal libre pour que cette dernière soit celle qui catalyse efficacement la décomposition; au lieu de cela, ce sont les complexes eux-mêmes, ou les espèces complexes qu'ils produisent en solution, qui catalysent cette décomposition sur les substrats à blanchir, ce qui fait que l'on peut obtenir une efficacité de blanchiment aux basses températures supérieure à celle que l'on obtient avec une catalyse par le métal libre.

[0009] Cependant, on a observé que l'efficacité des compositions de blanchiment décrites dans la demande espagnole n° 8803242 présente une forte dépendance vis-à-vis de la dureté de l'eau, ainsi que des constituants supplémentaires qui constituent la composition détergente.

[0010] Cette dépendance se manifeste par une efficacité plus faible des compositions qui contiennent les peroxydes et les catalyseurs décrits dans la demande n° 8803242 lorsqu'on travaille dans l'eau dure, par rapport à celle que l'on obtient dans l'eau déminéralisée. En outre, l'incorporation du système de blanchiment décrit dans les compositions détergentes habituelles provoque aussi une diminution de l'efficacité dudit système.

[0011] Ce comportement n'est pas inattendu, car l'inclusion, dans les compositions finies, d'additifs ayant une forte réactivité, comme les catalyseurs de blanchiment utilisés dans les compositions décrites dans la présente invention, crée généralement des difficultés considérables, car la stabilité, tant des additifs que des constituants restants de la formulation, doit être assurée.

[0012] En outre, le problème de rendre compatibles des additifs réactifs dans des formulations finies ne se limite pas à assurer la stabilité des formulations; il s'agit aussi d'obtenir la stabilité des différents constituants dans le bain de lavage, où ils sont en contact beaucoup plus intime du fait qu'ils y sont dissous.

DESCRIPTION DE L'INVENTION

[0013] L'objet de la présente invention est ainsi de produire une composition détergente et de blanchiment stable qui renferme un système de blanchiment constitué par un composé peroxydé et un sel soluble d'un cation de métal lourd divalent de numéro atomique compris entre 25 et 29 et un agent séquestrant capable de former, avec le sel métallique, dans le bain de lavage, un complexe catalytique comportant une charge résiduelle positive, et qui est capable de fournir l'efficacité de blanchiment maximale dans les eaux dures et aux basses températures. Le sel de cation métallique et l'agent séquestrant peuvent être incorporés dans les compositions détergentes et de blanchiment tels quels ou sous forme du complexe préformé.

[0014] Selon la présente invention, il est décrit des compositions détergentes qui contiennent un système de blanchiment à base d'un composé peroxydé et d'un complexe de métal catalytique ou de ses précurseurs, selon ce qui a été décrit dans le paragraphe ci-dessus, et qui conviennent pour renforcer l'efficacité du système de blanchiment dans l'opération de lavage.

[0015] Le principal problème que pose l'incorporation des systèmes de blanchiment précités dans les compositions détergentes en usage actuellement est le fait que les phosphates minéraux inactivent les catalyseurs de blanchiment décrits ci-dessus, ce qui diminue sensiblement leur puissance de blanchiment.

[0016] Cela représente un inconvénient sérieux, car on utilise les phosphates minéraux de manière généralisée comme adjuvants de détergence dans les compositions détergentes habituelles.

[0017] En outre, on a observé que les tensioactifs anioniques, qui constituent un autre des ingrédients clés de la majorité des formulations de détergents, peuvent également entraver l'activité catalytique des catalyseurs de blanchiment décrits ci-dessus.

[0018] De plus, la teneur en cations alcalino-terreux dans le bain de lavage, que l'on désigne habituellement par le terme "dureté", a également une influence négative sur l'activité de blanchiment catalytique. Ce fait empire à cause de l'impossibilité d'ajouter des quantités importantes d'agents séquestrants puissants aux compositions détergentes en question, car lesdits agents séquestrants détruisent les complexes catalytiques en faisant concurrence aux ligands dont ils sont constitués.

[0019] On a maintenant découvert des compositions détergentes, qui sont efficaces dans les eaux dures, dans lesquelles il est possible d'incorporer les catalyseurs décrits ci-dessus, non seulement sans perte d'activité catalytique de ces derniers, mais aussi, de façon surprenante, avec une amélioration de l'efficacité des catalyseurs par rapport à celle présentée dans l'eau dure.

[0020] Selon la présente invention, il est proposé des compositions détergentes de blanchiment ayant la composition suivante, exprimée en pourcentage pondéral :

A. De 0,001% à 1,5%, exprimé en poids du cation métallique, d'un complexe catalytique formé de sels de métaux divalents de numéro atomique compris entre 25 et 29 et d'agents séquestrants qui forment des complexes catalytiques chargés positivement avec lesdits cations métalliques dans le bain de lavage, ledit catalyseur étant présent sous forme du complexe ou de ses précurseurs.

B. De 1 à 30% d'agents de blanchiment peroxydés.

C. De 0% à 1% d'adjuvants de détergence du type phosphate ou polyphosphate minéral.

D. De 5% à 40% d'aluminosilicates alcalins, également connus sous le nom de zéolithes.

E. De 3% à 25% de tensioactifs non ioniques et/ou anioniques, de façon que le rapport en poids des tensioactifs anioniques aux tensioactifs non ioniques soit inférieur à 2,0.

F. De 0% à 0,2% d'agents séquestrants puissants.

[0021] Il est aussi proposée une utilisation de ces compositions pour le lavage et le blanchiment de fibres textiles.

[0022] Les compositions détergentes qui conviennent pour renfermer les catalyseurs décrits ci-dessus, et qui améliorent le comportement de ces derniers dans les eaux dures, ont une combinaison de caractéristiques qui les rendent adaptées pour assurer l'efficacité des catalyseurs qu'elles contiennent. Lesdites caractéristiques sont décrites ci-dessous :

Elles contiennent une quantité réduite de phosphates minéraux, spécifiquement moins de 1% en poids de la composition. Ces quantités de phosphates minéraux assurent que, dans les concentrations de détergent que l'on emploie habituellement dans le lavage, la concentration en phosphate du bain ne dépasse pas 10^{-4} molaire. Des concentrations en phosphates supérieures dans le bain de lavage inhibent en partie l'effet de renforcement du blanchiment qu'ont les catalyseurs.

[0023] Elles contiennent des zéolithes, en remplacement des phosphates minéraux, comme adjuvants de détergence. Les zéolithes présentent un bon pouvoir d'adjuvant de détergence sans posséder un pouvoir séquestrant qui leur

permettrait de concurrencer les ligands du complexe catalytique, inactivant ce dernier.

[0024] En outre, les zéolithes ont l'effet bénéfique supplémentaire, lorsqu'on les utilise pour absorber le catalyseur de blanchiment sur elles-mêmes, en l'incorporant ainsi dans les compositions détergentes. Ledit effet bénéfique supplémentaire consiste en une baisse de la vitesse de décomposition des peroxydes de blanchiment, ce qui fait que l'on

[0025] L'utilisation de zéolithes comme support pour catalyseurs de blanchiment du type des sels de cations métalliques libres est décrite dans les demandes de brevets européens n° 224 952 et 224 953, où sont décrites des compositions qui contiennent du manganèse (+2) absorbé sur des zéolithes, de sorte que l'on évite l'oxydation du manganèse en oxyde de manganèse, qui peut causer des taches sur les tissus, en améliorant en plus la stabilité au

[0026] Dans les compositions décrites dans la présente invention, lesdits inconvénients ne se rencontrent pas, car les catalyseurs métalliques utilisés ne subissent pas de transformation par oxydation en espèces capables de causer des taches sur les tissus lavés.

[0027] Les compositions en question peuvent contenir n'importe quel type de tensioactifs cationiques, amphotères, zwitterioniques, non ioniques et anioniques. Toutefois, les tensioactifs anioniques présentent un effet négatif sur la catalyse, comme on l'a indiqué ci-dessus.

[0028] Néanmoins, on a découvert que, si la formulation contient simultanément des tensioactifs anioniques et non ioniques, tels que le rapport de la quantité des premiers à la quantité des derniers soit inférieure ou égale à 2,0, on arrive à éliminer l'effet négatif des tensioactifs anioniques sur les catalyseurs.

[0029] Enfin, comme on l'a déjà indiqué, on ne peut inclure des agents séquestrants puissants dans les compositions détergentes qui renferment des catalyseurs de blanchiment qu'en très faibles quantités, inférieures à 0,2% en poids de la composition, car ils entrent en compétition avec les ligands qui forment le complexe catalytique, inhibant l'activité de ce dernier.

[0030] Les compositions selon l'invention peuvent contenir, en outre, des constituants comme des tensioactifs d'autres catégories, des régulateurs de moussage, des activateurs de blanchiment du type des précurseurs de peroxydes, des polymères qui inhibent l'incrustation et la redéposition, des sels structurants et/ou alcalins, des azurants optiques, des photoactivateurs, des agents teintants, des colorants, des parfums et, en général, tout type d'additif que l'on emploie couramment en détergence.

[0031] Les différents constituants que l'on peut incorporer dans les détergents décrits dans la présente invention sont détaillés ci-dessous.

[0032] Les catalyseurs de blanchiment convenables pour mettre en oeuvre la présente invention sont ceux formés des sels de cations de métaux divalents ayant un numéro atomique compris entre 25 et 29 avec des agents séquestrants qui forment avec lesdits cations des complexes qui, aux pH alcalins habituels dans le lavage, ont une charge résiduelle positive et possèdent des positions de coordination libres, ou peuvent subir des transformations, dans le bain de lavage, en espèces qui possèdent lesdites positions de coordination libres.

[0033] Lesdits catalyseurs peuvent être incorporés dans les formulations qui font l'objet de la présente invention, soit sous forme des complexes préformés, soit sous forme des précurseurs desdits complexes, auquel cas ces derniers se forment lorsque les compositions sont mises en solution aqueuse. Par précurseurs des complexes catalytiques, on doit entendre les sels de cations divalents de numéro atomique compris entre 25 et 29 et les agents séquestrants qui forment avec lesdits sels les complexes décrits dans la paragraphe ci-dessus.

[0034] Des exemples de ces complexes sont ceux formés par les sels de métaux divalents de numéro atomique compris entre 25 et 29 avec les diamines dont les atomes d'azote sont séparés par une chaîne d'au plus cinq atomes, ces diamines pouvant être substituées ou non substituées, les substituants pouvant comporter des groupes fonctionnels au moyen desquels les diamines peuvent ou non établir des points de fixation supplémentaires avec le métal divalent avec lequel elles forment les complexes.

[0035] Des exemples de ces complexes sont ceux formés par le cuivre divalent ou le manganèse divalent avec les polyamines comme l'éthylènediamine, la diéthylènetriamine, la 1,3-propylènediamine, la 1,2-propylènediamine et la 1,2-cyclohexylènediamine.

[0036] Des exemples supplémentaires sont les complexes formés par les composés macrocycliques comme le 1,4,8,11-tétraaza-2,3,9,10-tétraméthylcyclotétradéca-1,3,8,10-tétraène et les sels de cuivre divalent et de manganèse divalent.

[0037] Les agents de blanchiment peroxydés convenables pour mettre en oeuvre la présente invention sont les persels minéraux, à la fois ceux qui sont de vrais persels et ceux qui sont des composés d'addition de sels minéraux et de peroxyde d'hydrogène. Des exemples de ce type d'agent de blanchiment sont les perborates alcalins, comme le perborate de sodium, mono- ou tétrahydraté, et les percarbonates alcalins.

[0038] Les phosphates minéraux cités dans la description englobent les orthophosphates, les pyrophosphates et les polyphosphates de métaux alcalins, et en particulier les tripolyphosphates de sodium et de potassium dans leurs différents degrés d'hydratation.

[0039] En ce qui concerne les aluminosilicates alcalins échangeurs d'ions ou zéolithes, on peut utiliser aussi bien les cristallines que les amorphes ou que des mélanges amorphes/cristallines, tant d'origine naturelle que d'origine synthétique.

[0040] Celles qui conviennent particulièrement bien sont les zéolithes synthétiques finement divisées de formule $(\text{Na}_2\text{O})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y(\text{SiO}_2)_z \cdot w\text{H}_2\text{O}$, dans laquelle x est égal à 1, y a une valeur de 0,6 à 1,3 et est de préférence d'environ 1, z a une valeur de 1 à 4 et de préférence de 2 à 3 ou d'environ 2, et w a une valeur de 0 à 9 et de préférence de 2,5 à 6. Les aluminosilicates de ce type sont des produits disponibles dans le commerce et sont habituellement nommés zéolithes A et X ou leurs mélanges.

[0041] Le système de tensioactifs comprend différents types de composés. En premier lieu, les tensioactifs anioniques synthétiques, ceux qui conviennent pour être utilisés dans la présente invention englobant les sels solubles d'alkylbenzènesulfonates, alkylsulfates, alkyl(polyéther)sulfates, α -oléfinesulfonates, paraffine-sulfonates, alkylglycéryléthersulfonates, α -sulfocarboxylates et leurs esters, sulfates et sulfonates de monoglycérides d'acides gras, alkylphénol(polyéther)sulfates et analogues. Parmi eux, on préfère les alkylbenzènesulfonates de métal alcalin dont la chaîne alkyle est essentiellement linéaire et contient un nombre d'atomes de carbone compris entre 10 et 14.

[0042] Une autre catégorie de tensioactifs employés sont les tensioactifs non ioniques, parmi lesquels on peut utiliser ceux du type alcool gras polyoxyalkyléné avec un nombre de moles d'oxyde d'alkylène par mole d'alcool gras compris entre 2 et 20, et de préférence entre 3 et 15, et lesdits alcools gras ayant des chaînes linéaires ou partiellement ramifiées comportant un nombre d'atomes de carbone compris entre 8 et 22. Des exemples desdits tensioactifs sont les produits de l'oxyéthylénation de l'alcool laurylique et les produits de l'oxyéthylénation d'alcools synthétiques que l'on trouve sur le marché sous les marques telles que Dobano^R, Synperonic^R, Lutensol^R ou Lial^R.

[0043] Comme tensioactifs non ioniques, conviennent également les produits de réaction d'oxydes d'alkylène avec les alkylphénols dans lesquels le radical alkyle contient un nombre d'atomes de carbone compris entre 7 et 11, de façon que le nombre de moles d'oxyde d'alkylène par mole d'alkylphénol soit compris entre 3 et 20, et de préférence entre 5 et 12.

[0044] On peut aussi utiliser comme tensioactifs les savons d'acides gras, saturés ou insaturés, comportant un nombre d'atomes de carbone compris entre 8 et 24. Comme exemples desdits savons, on peut citer les sels alcalins d'acides gras, principalement saturés, qui contiennent de préférence entre 10 et 20 atomes de carbone, les sels alcalins de mélanges d'acides gras dérivés du suif et des huiles de coprah et de palme étant particulièrement préférés.

[0045] Les acides aminopolycarboxyliques ou leurs sels, comme l'acide éthylènediaminetétraacétique ou nitrilotriacétique, et analogues, conviennent pour être utilisés comme agents séquestrants puissants. Les acides phosphoniques organiques ou leurs sels et les hydroxycarboxylates ou leurs sels conviennent également.

[0046] En plus des constituants essentiels déjà mentionnés, il peut s'avérer avantageux de compléter les compositions détergentes de l'invention par un autre type de constituants facultatifs.

[0047] Parmi ce type de constituants facultatifs, on peut mentionner les enzymes protéolytiques ou amylolytiques comme celles que l'on trouve sur le marché sous les marques Maxatase^R et Alcalase^R.

[0048] Les tensioactifs cationiques du type des sels d'ammonium quaternaire, dans lesquels au moins un ou deux des radicaux alkyle sont des chaînes carbonées en $\text{C}_8\text{-C}_{18}$ linéaires ou partiellement ramifiées, peuvent également être incorporés.

[0049] Parmi les tensioactifs du type amphotère, que l'on peut aussi utiliser, figurent les dérivés hydrosolubles d'amines aliphatiques secondaires et tertiaires dans lesquelles le radical aliphatique peut comporter une chaîne linéaire ou ramifiée, et, parmi les dérivés hydrosolubles, un des substituants contient de 8 à 18 atomes de carbone et un autre est constitué d'un groupe anionique comme, par exemple, un groupe carboxy, sulfonate, phosphate ou phosphonate.

[0050] On peut aussi utiliser les tensioactifs connus comme tensioactifs à ions hybrides ou zwitterioniques, comme les dérivés hydrosolubles de composés aliphatiques cationiques avec les groupes ammonium quaternaire, phosphoriques et sulfoniques, dans lesquels les radicaux peuvent comporter une chaîne linéaire ou ramifiée et dans lesquels l'un des substituants aliphatiques contient de 8 à 18 atomes de carbone et un autre contient un groupe anionique qui est soluble dans l'eau.

[0051] Les substances qui aident à éviter la redéposition des salissures sur les tissus pendant l'opération de lavage peuvent également être ajoutées. Des exemples sont les dérivés de la cellulose comme ses composés carboxyalkylés ou hydroxyalkylés.

[0052] Un autre constituant facultatif dans les compositions de la présente invention est les sels structurants, parmi lesquels on trouve un grand nombre de sels minéraux qui sont neutres à l'hydrolyse et qui ont une solubilité dans l'eau élevée. Parmi les sels préférés, on peut citer le sulfate de sodium.

[0053] Les agents alcalinisants convenables pour ces compositions sont les sels de métaux alcalins dérivés des acides carbonique, orthosilicique, métasilicique et analogues.

[0054] Les agents d'avivage fluorescents anioniques, également connus sous le nom d'azurants optiques, peuvent aussi être employés. Parmi ce type de produits, ceux qui conviennent le mieux sont les dérivés sulfonés hydrosolubles de stilbènes et les dérivés sulfonés hydrosolubles de distyrylbiphényle. Il existe une grande variété de ces produits

commercialisés par Ciba-Geigy, parmi lesquels on peut citer ceux des marques Tinopal^R 5BMS, Tinopal^R DMS, Tinopal^R LMS-X et Tinopal^R CBS-X.

[0055] D'autres constituants avantageux sont les polymères qui produisent un meilleur aspect du linge lavé, car ils manifestent une action inhibitrice sur l'incrustation, c'est-à-dire qu'ils empêchent les sels minéraux insolubles qui se forment dans le bain de lavage de se déposer sur les tissus, produisant un phénomène de grisaillement et de durcissement cumulatif. Lesdits polymères sont les sels hydrosolubles d'homo- ou de copolymères polycarboxyliques ayant une configuration telle que les radicaux carboxyliques sont séparés les uns des autres par un ou deux atomes de carbone. Les produits de ce type sont des homo ou des copolymères de motifs monomères tels que, par exemple, l'anhydride maléique, l'acide maléique, le méthylvinyléther, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, et analogues. Ces produits se trouvent sur le marché sous des noms tels que Sokalan^R, Gantrez^R, Primal^R et analogues.

[0056] Il est aussi possible d'incorporer des régulateurs de moussage différents des savons ou des tensioactifs non ioniques ayant un degré élevé d'oxyéthylénation, comme, par exemple, les cires, les hydrocarbures saturés, les esters de l'acide phosphorique et les silicones. Dans ce contexte, on préfère les silicones comme les combinaisons de dialkylpolysiloxanes avec de la silice finement divisée et les silices silanées ou, en variante, les copolymères de dialkylpolysiloxanes avec des radicaux glycol ou oxyde d'éthylène. Lesdites silicones spéciales sont commercialisées par la firme Dow Corning sous les références Q2-3092, DB-100, DC-190, DC-193, DC-198. Lesdites silicones peuvent être utilisées telles que présentées par le fournisseur, ou bien protégées au moyen d'une granulation et d'un enrobage avec des matériaux inertes pour éviter leur interaction avec les constituants de la composition détergente.

[0057] Enfin, il est utile de noter que, à titre de constituants présents seulement en quantité très infime et dont le seul rôle est d'améliorer la présentation du produit, on ajoute à la composition des parfums, des colorants, des opacifiants et analogues.

DESCRIPTION D'EXEMPLES DE REALISATION

[0058] A titre d'exemples, et sans qu'il soit possible de les considérer comme limitant le cadre de la présente invention, on indique différentes compositions selon l'invention et les résultats de réflectance des tissus EMPA-114 de 10x10cm lavés avec lesdites compositions détergentes de blanchiment.

[0059] Il convient d'expliquer que la désignation EMPA-114 correspond à des tissus en coton standards tachés de vin rouge selon les normes de la Eidgenössische Materialprüfungsamt de Suisse.

[0060] De même, les abréviations suivantes seront utilisées pour désigner chacun des constituants présents dans les compositions détergentes utilisées dans ces exemples :

C1	: Perborate de sodium monohydraté.
C2	: Chlorure cuivrique dihydraté.
C3	: Diéthylènetétramine.
C4	: Ethylènediamine.
C5	: Alkyl(linéaire en C ₁₂)benzènesulfonate de sodium.
C6	: Mélange de savon de suif et de savon de poisson avec 16% de C ₂₀ -C ₂₂ .
C7	: Alcool de suif hydrogéné avec 11 moles d'oxyde d'éthylène.
C8	: Tripolyphosphate pentasodique préhydraté.
C9	: Zéolithe cristalline de type A Wessalith ^R de Degussa.
C10	: Polyacrylate SOKALAN ^R CP-5 de faible masse moléculaire.
C11	: Ethylènediaminetétraacétate de sodium (EDTA).
C12	: Nitrilotriacétate de sodium Trilon ^R A sous forme pulvérisée de BASF.
C13	: Sel hexasodique de l'acide éthylènediaminetétraméthylènegosphonique Dequest ^R 2046 de Monsanto.
C14	: Carbonate de sodium.
C15	: Sulfate de sodium anhydre.
C16	: Carboxyméthylcellulose sodique.
C17	: Silicate de sodium avec un rapport Na ₂ O/SiO ₂ = 1:2,3.
C18	: H ₂ O.

EXEMPLES 1 A 9

[0061] On prépare des compositions détergentes selon les formulations suivantes :

TABLEAU 1

FORMULATIONS DES COMPOSITIONS DETERGENTES ETUDIEES									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
C1	8,57	8,57	8,57	8,57	8,57	8,57	8,57	8,57	8,57
C2	0,115	0,172	0,115	0,172	0,115	0,115	0,172	0,119	0,118
C3	---	---	---	---	---	---	0,104	---	---
C4	0,081	0,122	0,086	0,128	0,086	0,081	---	0,078	0,085
C5	4,00	4,00	3,21	3,21	3,21	3,21	4,00	6,60	---
C6	1,50	1,50	2,00	2,00	---	---	1,50	2,64	---
C7	6,42	6,42	5,00	5,00	5,00	5,00	6,42	3,60	---
C8	---	---	---	---	---	---	---	23,04	---
C9	17,86	17,86	17,86	17,86	17,86	17,86	17,86	---	---
C10	2,14	2,14	2,14	2,14	2,14	2,14	2,14	1,20	---
C11	0,10	0,10	---	---	---	---	0,10	---	---
C12	---	---	---	---	---	---	---	3,60	---
C13	---	---	0,040	0,040	0,040	0,040	---	0,144	---
C14	6,00	6,00	7,14	7,14	7,14	7,14	6,00	3,60	---
C15	41,58	41,49	40,63	40,53	36,63	36,63	41,51	38,48	---
C16	0,63	0,63	0,78	0,78	0,78	0,78	0,63	0,756	---
C17	6,00	6,00	7,43	7,43	7,43	7,43	6,00	2,57	---
C18	5,00	5,00	5,00	5,00	3,00	3,00	5,00	5,00	91,23

[0062] Il convient d'expliquer que les constituants C2, C3 et C4, qui sont respectivement le chlorure cuivrique dihydraté, la diéthylènetriamine et l'éthylènediamine, sont combinés pour former le complexe de blanchiment catalytique dans le bain de lavage.

[0063] Pour rendre les exemples homogènes, afin que les mesures de réflectance des différentes compositions soient directement comparables, tous les exemples ont été réalisés au moyen de catalyseurs comportant le cuivre comme cation métallique. En outre, pour la même raison, on a pris l'éthylènediamine comme agent complexant dans tous les exemples, sauf le numéro 7, dans lequel on a utilisé la diéthylènetriamine avec une composition identique à celle de l'exemple 2, pour montrer l'influence du changement de ligand.

[0064] Les exemples 1 à 7 correspondent à des compositions selon ce qui est décrit dans la présente invention et, pour cette raison, toutes ces compositions fournissent une grande efficacité de blanchiment dans le lavage des taches EMPA-114, ce qui conduit à des valeurs de réflectance élevées.

[0065] L'exemple 8 correspond à une composition détergente qui ne remplit pas les conditions de la présente invention.

[0066] Enfin, l'exemple 9 correspond à des compositions de référence et ne contient que du perborate et un catalyseur en l'absence de tout autre constituant, et offre la même concentration de perborate dans le bain de lavage que les compositions des exemples 1 à 8.

[0067] On étudie les compositions des exemples 1 à 9 en lavant avec elles des taches standards au moyen du procédé de lavage décrit ci-dessous.

[0068] On introduit dans le compartiment pour détergent d'une machine à laver en acier inoxydable Zanussi 630 une dose de 210 grammes de la composition détergente à étudier et on programme un cycle de lavage à une température de 30°C durant 70 minutes, après quoi commencent les cycles de rinçage, qui durent au total 40 minutes.

[0069] On retire les tissus de la machine à laver et on les sèche à la température ambiante.

[0070] Les mesures de réflectance sont faites dans un appareil Ultrascan de la firme Hunterlab, avec une lampe à halogène de type JCR de 9,5 V et 55 W, avec une lumière de type D65/10°, inclusion de brillance et d'un filtre à ultraviolet.

[0071] Les réflectances des tissus lavés avec chacune des compositions du tableau 1 figurent au tableau 2 et sont

représentées graphiquement sur le graphique 1.

TABLEAU 2

	R 10
1	66,2
2	66,4
3	65,2
4	64,2
5	63,8
6	63,9
7	64,5
8	59,4
9	62,3

[0072] Comme le montre le tableau 2, et comme le montre mieux visuellement le graphique 1, les exemples 1 à 7, qui correspondent à des compositions détergentes de blanchiment qui remplissent les conditions décrites dans la présente invention, fournissent des réflectances des tissus lavés supérieures à celles que l'on obtient par lavage avec une composition qui ne contient que du perborate et un catalyseur (exemple 9). Toutefois, la composition de l'exemple 8, qui ne remplit pas les conditions de la présente invention, fournit une réflectance encore plus faible que celle que l'on obtient avec la composition de référence de l'exemple 9.

Revendications

1. Compositions détergentes et de blanchiment pour le lavage des textiles, qui sont efficaces dans les eaux dures et aux basses températures, **caractérisées en ce qu'elles** contiennent les constituants essentiels suivants :

A. De 0,001% à 1,5%, exprimé en poids du cation métallique, d'un complexe catalytique formé de sels de métaux divalents de numéro atomique compris entre 25 et 29 et d'agents séquestrants qui forment des complexes catalytiques chargés positivement avec lesdits cations métalliques dans le bain de lavage, ledit catalyseur étant présent sous forme du complexe ou de ses précurseurs.

B. De 1 à 30% d'agents de blanchiment peroxydés.

C. De 0% à 1% d'adjuvants de détergence du type phosphate ou polyphosphate minéral.

D. De 5% à 40% d'aluminosilicates alcalins, également connus sous le nom de zéolithes.

E. De 3% à 25% de tensioactifs non ioniques et/ou anioniques, de façon que le rapport en poids des tensioactifs anioniques aux tensioactifs non ioniques soit inférieur à 2,0.

F. De 0% à 0,2% d'agents séquestrants puissants.

2. Compositions détergentes de blanchiment selon la revendication précédente, **caractérisées en ce que** les agents séquestrants qui participent aux complexes catalytiques forment des complexes avec le cuivre divalent ayant des constantes de formation supérieures à 10^{15} .

3. Compositions détergentes de blanchiment selon les revendications 1 et 2, **caractérisées en ce que** les ligands qui forment le complexe catalytique sont des diamines dont les atomes d'azote sont séparés par une chaîne d'au plus cinq atomes, ces diamines pouvant être substituées ou non substituées, les substituants pouvant comporter des groupes fonctionnels au moyen desquels les diamines peuvent ou non établir des points de fixation supplémentaires avec le métal divalent avec lequel elles forment les complexes.

4. Compositions selon la revendication 1, **caractérisées en ce que** le cation métallique qui participe aux complexes catalytiques est le cuivre ou le manganèse.

5. Compositions selon la revendication 1, **caractérisées en ce qu'elles** contiennent des mélanges de zéolithes cristallines de synthèse de types A et/ou X.

6. Compositions selon la revendication 1, **caractérisées en ce qu'elles** contiennent, comme tensioactifs anioniques, des sels solubles d'alkylbenzènesulfonates linéaires et, comme tensioactifs non ioniques, des alcools gras polyoxyalkylénés avec un nombre de moles d'oxyde d'alkylène par mole d'alcool compris entre 2 et 20, lesdits alcools gras ayant des chaînes linéaires ou partiellement ramifiées comportant un nombre d'atomes de carbone compris entre 8 et 22.

7. Utilisation, pour le lavage et le blanchiment de fibres textiles aux basses températures, de compositions détergentes de blanchiment qui sont efficaces dans les eaux dures et aux basses températures, **caractérisées en ce qu'elles** contiennent les constituants essentiels suivants:

A. De 0,001% à 1,5%, exprimé en poids du cation métallique, d'un complexe catalytique formé de sels de métaux divalents de numéro atomique compris entre 25 et 29 et d'agents séquestrants qui forment des complexes catalytiques chargés positivement avec lesdits cations métalliques dans le bain de lavage, ledit catalyseur étant présent sous forme du complexe ou de ses précurseurs.

B. De 1 à 30% d'agents de blanchiment peroxydés.

C. De 0% à 1% d'adjuvants de détergence du type phosphate ou polyphosphate minéral.

D. De 5% à 40% d'aluminosilicates alcalins, également connus sous le nom de zéolithes.

E. De 3% à 25% de tensioactifs non ioniques et/ou anioniques, de façon que le rapport en poids des tensioactifs anioniques aux tensioactifs non ioniques soit inférieur à 2,0.

F. De 0% à 0,2% d'agents séquestrants puissants.

Patentansprüche

1. Bleich- und Detergens-Zusammensetzungen zum Waschen von Textilien, die in harten Wässern und bei tiefen Temperaturen wirksam sind, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie folgende wesentliche Bestandteile enthalten:

A) 0,001 bis 1,5 %, bezogen auf das Gewicht des Metallkations, eines katalytischen Komplexes, gebildet aus Salzen von divalenten Metallen mit einer Atomzahl zwischen 25 und 29 und Sequestriermitteln, die mit den genannten Metallkationen in dem Waschbad positiv geladene katalytische Komplexe bilden, wobei der genannte Katalysator in Form des Komplexes oder seiner Vorläufer vorliegt,

B) 1 bis 30 % peroxidierte Bleichmittel,

C) 0 bis 1 % Detergens-Adjuvantien vom mineralischen Phosphat- oder Polyphosphat-Typ.

D) 5 bis 40 % Alkalialuminosilikate, die auch unter der Bezeichnung Zeolithe bekannt sind,

E) 3 bis 25 % nicht-ionische und/oder anionische oberflächenaktive Agentien in der Weise, dass das Gewichtsverhältnis zwischen den anionischen oberflächenaktiven Agentien und den nicht-ionischen oberflächenaktiven Agentien unterhalb 2,0 liegt, und

F) 0 bis 0,2 % starke Sequestriermittel.

2. Bleich-Detergens-Zusammensetzungen nach dem vorhergehenden Anspruch, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Sequestriermittel, die an den katalytischen Komplexen beteiligt sind, mit dem divalentem Kupfer Komplexe bilden, die Bildungskonstanten von höher als 10^{15} aufweisen.

3. Bleich-Detergens-Zusammensetzungen nach den Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Liganden die den katalytischen Komplex bilden, Diamine sind, deren Stickstoffatome durch eine Kette mit höchstens 5 Atomen voneinander getrennt sind, wobei diese Diamine substituiert oder unsubstituiert sein können, wobei die Substituenten funktionelle Gruppen tragen können, mit deren Hilfe die Diamine zusätzliche Fixierungspunkte an dem divalenten Metoll, mit dem sie die Komplexe bilden, schaffen können oder nicht.

4. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Metallkation, das an den katalytischen Komplexen beteiligt ist, Kupfer oder Mangan ist.

5. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie Gemische von synthetischen kristal-

linen Zeolithen der Typen A und/oder X enthalten.

6. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie als anionische oberflächenaktive Agentien lösliche Salze von linearen Alkylbenzolsulfonaten und als nicht-ionische oberflächenaktive Agentien Polyoxyalkylen-Fettalkohole mit 2 bis 20 Mol Alkylenoxid pro Mol Alkohol enthalten, wobei die genannten Fettalkohole lineare oder teilweise verzweigte Ketten aufweisen, die 8 bis 22 Kohlenstoffatome enthalten.

7. Verwendung der Bleich-Detergens-Zusammensetzungen, die in harten Wässern und bei tiefen Temperaturen wirksam sind, zum Waschen und Bleichen von Textilfasern bei tiefen Temperaturen, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie die folgenden wesentlichen Bestandteile enthalten:

A) 0,001 bis 1,5 %, bezogen auf das Gewicht des Metallkations, eines katalytischen Komplexes, gebildet aus Salzen von divalenten Metallen mit einer Atomzahl zwischen 25 und 29 und Sequestriermitteln, die mit den genannten Metallkationen in dem Waschbad positiv geladene katalytische Komplexe bilden, wobei der genannte Katalysator in Form des Komplexes oder seiner Vorläufer vorliegt,

B) 1 bis 30 % Peroxid-Bleichmittel,

C) 0 bis 1 % Detergens-Adjuvantien vom mineralischen Phosphat- oder Polyphosphat-Typ,

D) 5 bis 40 % Alkalialuminosilikate, die auch unter der Bezeichnung Zeolithe bekannt sind,

E) 3 bis 25 % nicht-ionische und/oder anionische oberflächenaktive Agentien in der Weise, dass das Gewichtsverhältnis zwischen den anionischen oberflächenaktiven Agentien und den nicht-ionischen oberflächenaktiven Agentien unterhalb 2,0 liegt,

F) 0 bis 0,2 % starke Sequestriermittel.

Claims

1. Detergent and bleaching compositions for washing textiles, which are efficacious in hard waters and at low temperatures, **characterised in that** they contain the following essential constituents:

A. from 0.001 % to 1.5 %, expressed as weight of the metal cation, of a catalytic complex made up of salts of divalent metals of atomic number of between 25 and 29 and of sequestering agents which form positively charged catalytic complexes with the said metal cations in the washing bath, the said catalyst being present in the form of the complex or of its precursors,

B. from 1 to 30 % of peroxide bleaching agents,

C. from 0 % to 1 % of detergency adjuvants of the inorganic phosphate or polyphosphate type,

D. from 5 % to 40 % of alkali metal aluminosilicates, also known by the name of zeolites,

E. from 3% to 25% of anionic and/or nonionic surfactants, so that the weight ratio of the anionic surfactants to the nonionic surfactants is lower than 2.0,

F. from 0 % to 0.2 % of powerful sequestering agents.

2. Detergent compositions for bleaching according to the preceding claims, **characterised in that** the sequestering agents which form part of the catalytic complexes form complexes with divalent copper which have formation constants higher than 10^{15} .

3. Detergent compositions for bleaching according to claims 1 and 2, **characterised in that** the ligands which form the catalytic complex are diamines in which the nitrogen atoms are separated by a chain of not more than five atoms, it being possible for these diamines to be substituted or unsubstituted, it being possible for the substituents to comprise functional groups by means of which the diamines may or may not establish additional points of binding with the divalent metal with which they form the complexes.

4. Compositions according to claim 1, **characterised in that** the metal cation which forms part of the catalytic complexes is copper or manganese.

5. Compositions according to claim 1, **characterised in that** they contain mixtures of synthetic crystalline zeolites of A and/or X types.

6. Compositions according to claim 1, **characterised in that** they contain, as anionic surfactants, soluble salts of linear alkylbenzenesulphonates and, as nonionic surfactants, polyoxyalkylenated fatty alcohols with a number of

moles of alkylene oxide per mole of alcohol of between 2 and 20, the said fatty alcohols having linear or partly branched chains containing a number of carbon atoms of between 8 and 22.

7. Use, for the washing and the bleaching of textile fibres at low temperatures, of detergent compositions for bleaching which are efficacious in hard waters and at low temperatures, **characterised in that** they contain the following essential constituents:

- A. from 0.001 % to 1.5 %, expressed as weight of the metal cation, of a catalytic complex made up of salts of divalent metals of atomic number of between 25 and 29 and of sequestering agents which form positively charged catalytic complexes with the said metal cations in the washing bath, the said catalyst being present in the form of the complex or of its precursors,
- B. from 1 to 30 % of peroxide bleaching agents,
- C. from 0 % to 1 % of detergency adjuvants of the inorganic phosphate or polyphosphate type,
- D. from 5 % to 40 % of alkali metal aluminosilicates, also known by the name of zeolites,
- E. from 3 % to 25 % of anionic and/or nonionic surfactants, so that the weight ratio of the anionic surfactants to the nonionic surfactants is lower than 2.0,
- F. from 0 % to 0.2 % of powerful sequestering agents.

