



⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑳ Numéro de dépôt : **91400773.7**

⑤① Int. Cl.⁵ : **C11D 3/22, C11D 3/12**

㉔ Date de dépôt : **21.03.91**

③① Priorité : **23.03.90 FR 9003758**

④③ Date de publication de la demande :
06.11.91 Bulletin 91/45

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

⑦① Demandeur : **Roquette Frères**
F-62136 Lestrem (FR)

⑦② Inventeur : **Gosset, Serge**
363, Chemin du Paradis
F-62136 Lestrem (FR)
Inventeur : **Videau, Didier**
8, Place de Strasbourg
F-59000 Lille (FR)

⑦④ Mandataire : **Koch, Gustave et al**
Cabinet PLASSERAUD 84, rue d'Amsterdam
F-75009 Paris (FR)

⑤④ **Produit de lavage à teneur réduite ou nulle en phosphates.**

- ⑤⑦ Produit de lavage à teneur réduite à moins de 5% en poids, voire nulle en phosphates, utile notamment pour le lavage des tissus, caractérisé par le fait qu'il comporte au moins une zéolithe et au moins un polysaccharide oxydé choisi dans le groupe comprenant :
- les produits d'oxydation de disaccharides possédant une fonction terminale de type aldonique,
 - les produits d'oxydation de trisaccharides et d'oligosaccharides possédant une fonction terminale de type aldonique,
 - les produits d'oxydation d'hydrolysats d'amidon, de cellulose et d'hémicellulose possédant une fonction terminale de type aldonique, et
 - les mélanges quelconques d'au moins deux quelconques des susdits produits d'oxydation.

PRODUIT DE LAVAGE A TENEUR REDUITE OU NULLE EN PHOSPHATES

La présente invention a pour objet un nouveau produit de lavage, utilisable notamment pour le lavage des tissus, du genre de ceux qui sont à teneur réduite à moins de 5% en poids, voire nulle en phosphates, et qui comportent au moins une zéolithe.

5 Depuis longtemps, les phosphates jouent un rôle prépondérant dans les produits de lavage, notamment en tant que séquestrants des cations qui forment des sels insolubles dans l'eau, en particulier les ions calcium et magnésium; les excellentes performances qu'ils permettent d'atteindre résident dans leur structure particulière.

10 Mais l'un des problèmes aigus auquel l'industrie des produits de lavage doit faire face, est le caractère très polluant desdits phosphates. En effet, leur présence dans les eaux usées provoque le phénomène bien connu de l'eutrophisation; et pour cette raison l'utilisation des phosphates dans les produits de lavage doit répondre à des contraintes, notamment écologiques, de plus en plus sévères.

Cet aspect écologique est d'autant plus marqué que les détergents puissants couramment employés et, en particulier, les produits utilisés dans les blanchisseries industrielles, contiennent des quantités élevées de phosphates pouvant dépasser 30%.

15 De nombreuses tentatives ont donc été faites pour supprimer en totalité ou au moins en partie les phosphates dans les produits de lavage.

Il a notamment été proposé d'avoir recours, en tant qu'agent de remplacement total ou partiel des phosphates, à des zéolithes d'origine naturelle ou synthétique; ces produits sont bien connus pour leur pouvoir échangeur des cations, notamment du calcium et du magnésium, qui sont à l'origine de la dureté de l'eau et des problèmes d'incrustations minérales dans le linge.

Toutefois, si les zéolithes contribuent à l'élimination de ces cations, leur substitution totale aux phosphates ne permet pas d'atteindre un degré de lavage satisfaisant aux exigences de la pratique.

25 Aussi, pour améliorer la qualité du lavage de produits de lavage à base de zéolithes et contenant peu ou pas de phosphates, il a été proposé de combiner lesdites zéolithes avec divers autres agents tels que notamment l'acide nitrilotriacétique (NTA) et ses sels, en particulier le nitrilotriacétate de sodium (brevets EP 70.079 et EP 319.053).

30 Cependant, outre leur biodégradabilité imparfaite, ces produits sont soupçonnés de fixer les métaux lourds, lesquels pourraient passer dans les eaux de boisson. En conséquence de quoi il est généralement préconisé, voire rendu obligatoire aujourd'hui dans certains pays, de limiter à 5% leur taux d'introduction dans les produits détergents.

Ce taux de 5% apparaît comme le taux optimum d'introduction de nitrilotriacétate de métal alcalin dans les compositions exemptes de phosphates décrites dans le brevet EP 319.053, lesquelles contiennent de 20 à 35% en poids de zéolithes.

35 Il a également été proposé, dans le cadre de produits de lavage contenant peu ou pas de phosphates, d'associer les zéolithes à des polymères polycarboxyliques particuliers à base de mélanges définis d'acides mono- et dicarboxyliques monooléfiniques et d'esters non ioniques desdits acides (brevet EP 193.360). Parmi les dérivés monooléfiniques d'acides mono- et dicarboxyliques, sont cités en particulier les dérivés d'acide acrylique et/ou méthacrylique ainsi que les dérivés d'acide maléique et/ou itaconique.

40 Il apparaît que de telles compositions peuvent être exemptes de phosphates et contenir moins de 20% en poids de zéolithes. Cependant, dans ce cas, on associe aux zéolithes, outre lesdits polymères polycarboxyliques, des argiles et du NTA.

45 Parmi les agents polycarboxyliques les plus communément préconisés pour améliorer la qualité du lavage de produits de lavage à base de zéolithes et contenant peu ou pas de phosphates, il convient de faire référence aux polymères acryliques, et notamment aux homopolymères de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique ou à leurs sels, en particulier à l'acide polyacrylique (AP) et aux polyacrylates de sodium (PNa).

Des compositions contenant par exemple de 2 à 7% en poids de polyacrylates et de 25 à 60% en poids de zéolithes, sont décrites dans le brevet DE 37 07 806.

50 Des produits de lavage associant zéolithes et polyacrylates sont également présentés au niveau du brevet DE 38 32 478.

Il convient cependant de rappeler que les polymères acryliques, en particulier l'acide polyacrylique et ses sels, présentent l'inconvénient majeur d'être non biodégradables.

En conséquence de quoi, on estime aujourd'hui préférable de pouvoir les mettre en oeuvre à des taux ne dépassant pas 4% en poids de produit de lavage.

55 Il découle de ce qui précède que, de manière générale, il existe un besoin de mettre au point des produits de lavage à teneur réduite, voire nulle en phosphates qui, tout en assurant efficacement le rôle qui leur est

alloué et ce, sans faire appel à un surdosage en zéolithes ni à la mise en oeuvre d'additifs écologiquement inacceptables, permettent d'atteindre des taux globaux en polymères et/ou monomères polycarboxyliques non ou faiblement biodégradables, compatibles avec les exigences actuelles de protection de l'environnement et, en particulier, des taux spécifiques en acide nitrilotriacétique (NTA) en acide polyacrylique (AP) ou en leurs sels respectifs, ne dépassant pas 4% en poids.

Et la Société Demanderesse a eu le mérite de trouver que ce but était atteint dès lors que l'on fait comprendre aux produits de lavage du genre en question au moins un polysaccharide oxydé choisi dans le groupe comprenant:

- a) les produits d'oxydation de disaccharides possédant une fonction terminale de type aldonique,
- b) les produits d'oxydation de trisaccharides et d'oligosaccharides possédant une fonction terminale de type aldonique,
- c) les produits d'oxydation d'hydrolysats d'amidon, de cellulose et d'hémicellulose possédant une fonction terminale de type aldonique,
- d) les mélanges quelconques d'au moins deux quelconques des susdits produits d'oxydation.

Avantageusement, les polysaccharides oxydés pouvant être mis en oeuvre dans le cadre de la présente invention sont ceux qui sont obtenus à partir de di-, de tri- et d'oligosaccharides, d'hydrolysats d'amidon, de cellulose et d'hémicellulose dont seule, parmi l'ensemble de leurs fonctions potentiellement oxydables, leur fonction terminale (de type aldéhydrique avant oxydation) est substantiellement oxydée et ce, en une fonction de type aldonique.

De tels polysaccharides oxydés peuvent, en particulier si l'on recherche une oxydation véritablement qualifiable de "sélective" au niveau de la fonction terminale de type aldonique, être obtenus selon le procédé d'oxydation catalytique décrit par la Société Demanderesse dans son brevet EP 232.202.

Les polysaccharides dont le procédé décrit dans le susdit brevet EP 232.202 rend possible l'oxydation sélective comprennent en particulier:

- les disaccharides tels que le lactose, le maltose, l'isomaltose, le cellobiose, le xylobiose et le manno- biose, possédant une fonction terminale de type aldéhydrique,
- les hydrolysats d'amidon obtenus par voie acide et/ou enzymatique,
- les produits d'hydrolyse des hémicelluloses tels que les D-galacto-D-mannanes, les D-gluco-D-manna- nes, les L-arabino-D-xylanes, les D-xylo-L-arabinanes.

Selon un autre mode de réalisation avantageux du produit de lavage conforme à l'invention, le polysaccharide oxydé mis en oeuvre au sein de celui-ci se présente sous la forme d'un produit d'oxydation d'un hydrolysats d'amidon ayant un DE (Dextrose Equivalent) d'environ 5 à environ 90 et présente, de préférence, un indice d'acide I compris entre environ 1 et environ 20, ledit indice d'acide I étant exprimé en nombre de grammes de fonction carboxylique pour 100 g de polysaccharide oxydé et donné par la formule:

$$I = 100 \times \frac{\frac{DE}{180} \times 45}{100 + \frac{DE \times 218}{180} - DE}$$

On pourra, dans le cadre de la présente invention, faire appel en particulier à des polysaccharides oxydés qui ont un indice d'acide compris entre environ 5 et environ 14 et qui sont obtenus par oxydation d'hydrolysats d'amidon ayant un DE compris entre environ 20 et environ 65.

De manière tout particulièrement avantageuse, on mettra en oeuvre des polysaccharides oxydés qui ont un indice d'acide compris entre environ 8 et environ 14 et qui sont obtenus par oxydation d'hydrolysats d'amidon ayant un DE compris entre environ 35 et environ 65.

Selon un autre mode de réalisation avantageux, le polysaccharide oxydé est un produit oxydé présentant, notamment de par son taux en sucres réducteurs, une bonne stabilité, en particulier au niveau de sa coloration, lorsque ledit produit oxydé est mis en oeuvre (lorsque l'on prépare ou l'on utilise le produit de lavage conforme à l'invention), à un moment quelconque et par exemple lors d'opérations d'atomisation, dans un environnement présentant un pH alcalin et/ou une température élevée, environnement apte à colorer (jaunissement plus ou moins prononcé) toute composition le contenant.

A ce titre, la Société Demanderesse a conçu et mis au point, en tant que produits nouveaux, des polysaccharides oxydés "stabilisés" présentant des taux peu élevés, généralement inférieurs à environ 0,6%, de préférence inférieurs à 0,1% et encore plus préférentiellement inférieurs à 0,05% en poids, en sucres réducteurs.

En particulier, la Société Demanderesse a trouvé que les techniques d'hydrogénation appliquées à des polysaccharides oxydés, en particulier de type hydrolysats d'amidon oxydés, permettaient d'obtenir de tels pro-

duits, notamment des produits oxydés présentant un taux pratiquement nul en sucres réducteurs, "stabilisés" quant à un éventuel jaunissement en présence d'un environnement (pH alcalin, température élevée) favorisant ce type de phénomène.

5 Par techniques d'hydrogénation, on entend en particulier les techniques d'hydrogénation catalytique mettant en oeuvre, en continu ou en discontinu, au moins un catalyseur choisi dans les groupes IB, IIIB, IVB, VI, VII et VIII du tableau périodique et notamment dans le groupe comprenant le nickel, le platine, le palladium, le cobalt, le molybdène et les combinaisons de ces métaux.

10 On fera tout particulièrement appel aux techniques d'hydrogénation utilisant, fixé ou non sur un support inerte, du nickel de Raney comme catalyseur et ce, en présence ou non d'une source additionnelle d'hydrogène.

D'autres techniques d'hydrogénation pourront être employées faisant appel, en l'absence de catalyseur d'hydrogénation, à des sources d'hydrogène autres que les gaz hydrogène, par exemple aux borohydrures de métaux alcalins, en particulier le borohydrure de sodium.

15 Les polysaccharides oxydés, en particulier de type hydrolysats d'amidon oxydé, "stabilisés" à la suite de la mise en oeuvre de ces techniques d'hydrogénation, notamment ceux présentant un DE compris entre 5 et 90, un indice d'acide I compris entre 1 et 20 et "stabilisés" par hydrogénation catalytique, confèrent en outre aux compositions et produits de lavage dans lesquels ils sont introduits, des performances comparables à celles observées avec les mêmes produits oxydés mais non "stabilisés", voire des performances améliorées pour certains paramètres.

20 En outre, il convient de rappeler, en cet endroit de la description de l'invention, que la mise en oeuvre caractéristique d'au moins un polysaccharide oxydé, en particulier d'un polysaccharide, par exemple un hydrolysats d'amidon, oxydé "sélectivement" au niveau de sa fonction aldéhydique terminale, au sein des produits de lavage selon l'invention, non seulement permet de substituer efficacement au sein de ceux-ci, au moins en partie, des composés polycarboxyliques non ou faiblement biodégradables de type NTA, AP ou leurs sels, par 25 des produits, en l'occurrence des polysaccharides oxydés, ne posant pas de problème de biodégradabilité, mais encore n'impose aucunement l'augmentation concomitante du taux de zéolithe(s) contenue(s) dans lesdits produits en regard des taux actuellement rencontrés dans les produits de lavage du marché, lesquels se situent généralement, pour le moins, à des taux de l'ordre de 21 à 25% en poids.

30 Et il est remarquable d'observer que, de façon d'autant plus surprenante et inattendue, la présence caractéristique d'au moins un polysaccharide oxydé, en particulier d'un polysaccharide, notamment d'un hydrolysats d'amidon, oxydé "sélectivement" au niveau de sa fonction aldéhydique terminale, permet auxdits produits contenant ledit polysaccharide oxydé d'être efficaces:

- pour des taux constitutifs en zéolithe(s) inférieurs à 20% en poids et/ou
- pour des taux constitutifs en composés polycarboxyliques de type NTA, AP ou leurs sels, non supérieurs 35 à 2% en poids, voire en l'absence substantielle desdits composés polycarboxyliques.

40 En sus des avantages qui viennent d'être décrits en relation avec les produits de lavage conformes à l'invention, il convient de signaler que lesdits produits, contrairement à certains produits de l'art antérieur, n'entraînent aucune désactivation substantielle des agents de blanchiment, dont notamment le perborate, employés couramment dans les produits lessiviels pour éliminer les taches oxydables et conduisent à de hauts degrés de blancheur.

Sans vouloir être liée par une quelconque théorie, la Société Demanderesse attribue l'excellence de ces performances dans ce domaine à l'action stabilisante que joueraient les polysaccharides oxydés vis-à-vis des agents oxydants.

45 Ce résultat est particulièrement marqué quand l'agent oxydant est un perborate, notamment de sodium, et que le produit conforme à l'invention comporte, en tant que polysaccharide oxydé, un hydrolysats d'amidon oxydé.

Selon un mode de réalisation avantageux du produit de lavage selon l'invention, celui-ci comprend:

- une proportion d'environ 5 à environ 35% en poids, de préférence de 10 à 25% et, encore plus préférentiellement, de 15 à 20% en poids d'au moins une zéolithe,
- 50 - une proportion d'environ 3 à environ 20% en poids, de préférence de 5 à 20% en poids et, encore plus préférentiellement, de 7 à 20% en poids d'au moins un polysaccharide oxydé, en particulier d'un polysaccharide oxydé "sélectivement" au niveau de sa fonction terminale de type aldéhydique.

55 Selon un autre mode de réalisation avantageux du susdit produit, le rapport pondéral entre d'une part la zéolithe et d'autre part le polysaccharide oxydé est compris entre environ 0,5/1 et environ 4/1, de préférence compris entre 1/1 et 2/1.

Dans le cadre de la présente invention, le terme "zéolithe" comprend tous les matériaux échangeurs d'ions de type aluminosilicates, qu'ils soient de nature cristalline ou amorphe, d'origine naturelle ou synthétique, tels que décrits par exemple dans les brevets EP 70 079 et EP 193 360 susmentionnés. De tels produits sont, par

exemple, disponibles dans le commerce sous les désignations "zéolithe A", "zéolithe B", "zéolithe X" ou "zéolithe HS".

On pourra notamment faire appel à un silicoaluminate de sodium cristallin de type "zéolithe A".

5 Dans la pratique, le produit de lavage conforme à l'invention, lequel constitue un produit industriel nouveau, comprend également un ou plusieurs autres constituants choisis, en particulier, dans le groupe comprenant les agents détergents, les agents tensio-actifs, les agents antiredéposition, les agents oxydants, les agents structurants, les agents anticorrosion, les agents antimousse, les enzymes, les parfums, les colorants, les agents solubilisants, etc., par exemple tels que décrits au niveau des brevets EP 70.079 et EP 319.053 sus-

10 Les agents détergents pourront, par exemple, être choisis parmi les détergents anioniques synthétiques, tels que les sels hydrosolubles de métaux alcalins des sulfates et sulfonates organiques comprenant des radicaux alcoyle d'environ 8 à 22 atomes de carbone, comme par exemple les dodécylbenzène sulfonates de sodium ou de potassium.

15 Ils pourront également être choisis parmi les détergents non ioniques, tels que notamment les alcoylpolyglucosides ou les alcools gras éthoxylés.

Les agents oxydants, à savoir des produits susceptibles de libérer des ions peroxydes en quantité telle qu'ils permettent le blanchiment des taches de vin, de thé, de café, etc., pourront notamment être des perborates, des percarbonates, des persulfates ou des perphosphates de métaux alcalins, et en particulier le perborate de sodium.

20 Les agents structurants pourront, en particulier, être choisis, comme préconisé dans le brevet EP 215 637, parmi les sucres, les sucres hydrogénés et les mélanges quelconques de ceux-ci et notamment ceux constitués de ou contenant, au moins en partie, un monosaccharide tel que le glucose ou le fructose et/ou un disaccharide tel que le maltose ou le saccharose et/ou les produits d'hydrogénation de ceux-ci.

25 Les agents structurants pourront notamment être constitués de ou contenir, au moins en partie, du sorbitol et notamment se présenter sous la forme de produits hydrogénés obtenus par hydrogénation d'hydrolysats d'amidon ou de sirops de glucose.

En outre, le produit de lavage conforme à l'invention pourra contenir des adjuvants de détergence communément employés tels que l'acide polyacrylique (AP), l'acide nitrilotriacétique (NTA) et/ou leurs sels respectifs, notamment leurs sels de sodium.

30 Cependant, comme il a déjà été signalé, la présence caractéristique d'au moins un polysaccharide oxydé au sein des produits pour lavage conformes à l'invention permet, de manière remarquable, auxdits produits d'être, à taux de zéolithes non supérieurs, voire inférieurs à ceux des produits de l'art antérieur, efficaces pour des taux constitutifs en NTA, en AP ou en leurs sels respectifs, inférieurs à ceux communément rencontrés dans lesdits produits de l'art antérieur, en particulier pour des taux non supérieurs à 2% en poids, et notamment

35 substantiellement nuls. Les produits pour lavage selon l'invention, utiles en particulier pour le lavage des tissus, effectué en machine ou "à la main", se présenteront préférentiellement sous la forme de particules s'écoulant librement et notamment sous la forme de poudres ou de granulés.

40 Leur préparation n'impose la mise en oeuvre d'aucun procédé et/ou appareillage autres que ceux communément employés par l'homme de l'art et pourra, par exemple, faire appel aux techniques classiques de séchage de suspensions aqueuses par atomisation.

45 La mise en contact d'au moins une zéolithe et d'au moins un polysaccharide oxydé au sein des produits pour lavage selon l'invention pourra être opérée selon des modalités très diverses, sous forme de poudres, de liquides ou de mélanges poudres/liquides, en une ou plusieurs étapes, en présence ou non de tout ou partie des autres constituants desdits produits.

On pourra, par exemple, apporter ledit polysaccharide oxydé à une "pré-composition" de lavage se présentant déjà sous forme de poudre et contenant la majorité, voire la totalité des autres constituants du produit final.

50 L'association d'au moins une zéolithe et d'au moins un polysaccharide oxydé pourra également être réalisée au sein de produits de lavage se présentant sous une forme autre que celle de particules s'écoulant librement, en particulier sous forme de liquides, de gels ou de pâtes.

55 Ces produits, lesquels présenteront généralement une teneur en matière sèche de 15% environ à 80% environ, en particulier de 30 à 50%, pourront, à titre d'exemple, être obtenus en augmentant, par un moyen quelconque et notamment par simple dissolution ou mise en suspension dans l'eau ou un autre liquide, la teneur en eau de produits de lavage selon l'invention préalablement préparés sous forme de poudres ou de granulés.

Ils pourront également, dans d'autres cas, présenter une formule sensiblement différente de celle retenue pour les poudres ou granulés, notamment en ce qui concerne la teneur en adjuvants tensio-actifs.

L'invention pourra être encore mieux comprise à l'aide des exemples qui suivent et qui font état de certains

modes de réalisation particulièrement avantageux des produits selon l'invention.

Pour mettre en évidence l'efficacité des produits de lavage conformes à l'invention, on a effectué des essais comparatifs en utilisant, d'une part un produit de lavage selon l'art antérieur désigné par la lettre T dont la constitution apparaît au niveau du Tableau I ci-après et, d'autre part, quatre produits de lavage selon l'invention, désignés respectivement par les lettres A, B, C et D, dont les taux respectifs en zéolithe(s), en polysaccharide(s) oxydé(s) et, éventuellement en polyacrylates de sodium (PNa), sont repris au niveau du Tableau II.

Dans le cadre de cette première série d'essais, on met en oeuvre, en tant que polysaccharide oxydé contenu dans les produits de lavage selon l'invention, un produit d'oxydation d'un hydrolysate d'amidon ayant un DE de 61,5 environ et qui présente un indice d'acide I de 13,6 environ.

TABLEAU I

Constituants	Marque de fabrique ou formule	Société productrice	% en poids
Antimousse	UKANIL 2136	ICI	0,2
Dodécylbenzène sulfonate		FLUKA	6
Alcool gras éthoxylé	KC 7/L		
Alcool cétostéarylique éthoxylé	EMPILAN KM 11	MARCHON	5
Sulfate de Na	$\text{Na}_2 \text{SO}_4$	PANREAC	21
Métasilicate de Na	$\text{SiO}_2 \text{Na}_2 \text{O}$ anhydre	PROLABO	3
Carbonate de Na	$\text{Na}_2 \text{CO}_3$	PANREAC	5
Perborate de Na	$\text{Na BO}_3 4\text{H}_2\text{O}$	FLUKA	18
Tétraacétyléthylène diamine		LEVER	2
Carboxyméthyl cellulose	BLANOSE 7M65	AQUALON	1
Zéolithe A	$\text{Na}_2\text{O Al}_2\text{O}_3 2\text{SiO}_2 x \text{H}_2\text{O}$ ($x=4$ à 5)	MONTEDISON	25
Polyacrylate de Na	SOKALAN C 245	BASF	4
Enzyme	ESPERASE	NOVO	0,6
Eau			qsp 100

TABLEAU II

5	Constituants	Composition (% en poids)				
		T	A	B	C	D
	Zéolithe A	25	18	18	19	19
10	Polyacrylates	4	2	-	-	-
	Polysaccharide oxydé	-	10	18	14	10

15

Lesdits essais comparatifs consistent en des essais de lavage qui ont été effectués à l'aide d'une machine à laver de marque VEDETTE 8596 SYSTEME CHOIX à chargement par le haut.

Les essais sont réalisés aux deux températures suivantes: 40°C et 60°C.

Pour l'essai à 40°C, on prévoit une montée en température de 13 minutes, puis un palier à 40°C de 22 minutes. Le cycle complet, c'est-à-dire y compris les remplissages, rinçages et essorages, dure 80 minutes.

Pour l'essai à 60°C, on prévoit une montée en température de 21 minutes, puis un palier à 60°C de 22 minutes. Le cycle complet dure 90 minutes.

Dans les deux essais, le volume d'eau de lavage est de 11 litres.

Deux lessives sont effectuées par température.

25 La dureté de l'eau est de 30° TH.

La charge de lavage est composée de 2,2 kg de pièces de tissu blanc (coton) dont les dimensions sont de 55 cm x 70 cm.

A chaque lavage, on fait comporter à une charge de 2,2 kg de pièces de tissu blanc, un ensemble de "tissus salis" de natures différentes et qui comportent des salissures prédéterminées et prédéposées sur ces tissus.

30 Dans la pratique, ces tissus "présalis" qui sont épinglés sur la charge de lavage, sont les suivants:

- 2 bandes de tissu polyester/coton (64/35) gris de marque KREFELD (réf. WFK 20 C), sali par un mélange d'huile animale et de noir de carbone,

- 2 bandes de coton de marque EMPA 103 constituées de 8 morceaux cousus entre eux, à savoir:

- un morceau de coton blanc (de type EMPA 221),

35 - un morceau de coton gris (de type EMPA 101 sali par un mélange d'huile végétale et de noir de carbone),

- un morceau de coton sali par du sang (de type EMPA 111),

- un morceau de coton sali par du cacao (de type EMPA 112),

- un morceau de coton sali par une tache mixte de lait, sang, noir de carbone (de type EMPA 116),

40 - un morceau de coton écru (de type EMPA 222),

- un morceau de coton sali par du vin (de type EMPA 114),

- un morceau de coton sali par du noir au soufre (non utilisé dans les présentes mesures),

- 2 bandes de tissu polyester/coton (65/35) imprégnées de thé de marque KREFELD (réf. WFK 20G),

- 2 bandes de tissu polyester/coton (65/35) imprégnées de cacao de marque KREFELD (réf. WFK 20F),

45 - 2 bandes de tissu polyester/coton (65/35) blanc de marque EMPA (réf.: EMPA 213).

La dose de produit de lavage est de 8 g/l d'eau.

Pour apprécier la qualité du lavage, on a d'une part mesuré l'élimination de la salissure et des taches et, d'autre part déterminé l'effet des lavages sur le degré de blancheur.

Pour apprécier l'élimination de la salissure et des taches, on a procédé par photométrie (mesures de la quantité de lumière réfléchie par le tissu); on peut ainsi calculer les pourcentages d'enlèvement de la salissure. On utilise un dispositif de mesure de la réflexion de la lumière, commercialisé sous la marque ACS 1400 SPECTRO.

L'élimination de la salissure est exprimée par la formule:

$$\text{Elimination en \%} = \frac{C - B}{A - B} \times 100 \quad (1)$$

55

dans laquelle:

A = réflectance de l'échantillon blanc témoin,

B = réflectance de l'échantillon sali témoin,

C = réflectance de l'échantillon sali après essai.

Les réflectances sont déterminées à l'aide de la composante trichromatique bleue.

Le nombre de mesures effectuées par tissu est de 4, soit 4 mesures (c'est-à-dire en quatre endroits différents sur un même morceau de tissu) x 2 lavages x 2 bandes de tissu = 16 mesures par salissure, par formulation et par température.

Concernant le degré de blancheur, on mesure l'effet du lavage sur deux coupons de coton blanc non sali EMPA 221 et sur deux coupons de polyester/coton blanc non sali EMPA 213, qui sont incorporés au bain de lavage. Sur chaque coupon, on effectue 4 mesures, ce qui donne donc 16 mesures par formulation et par température étudiée.

Si l'on désigne

– par Rbo, la composante trichromatique bleue obtenue avant le lavage,

– par Rb, la composante trichromatique bleue obtenue après le lavage,

le degré de blancheur peut être évalué par la formule:

$$BL = Rb - Rbo.$$

Dans les essais proprement dits qui vont à présent être décrits, on a étudié l'efficacité des compositions de lavage conformes à l'invention successivement sur des salissures à base d'huile et de noir de carbone, puis sur les taches protéiniques et les taches oxydables et enfin on a déterminé le "degré de blanc" conféré par lesdits produits aux tissus traités.

EXEMPLE 1

Taches produites par des mélanges d'huile minérale, végétale et/ou animale avec du noir de carbone.

On a effectué les essais de lavage, d'une part, sur du coton gris et, d'autre part, sur des tissus synthétiques (polyester/coton).

1) Essais sur coton gris

Par lavage, on a traité successivement chaque fois deux coupons de coton gris de marque EMPA 101 sali par un mélange d'huile végétale et de noir de carbone.

Ce type de coton sali est représentatif des salissures pigmentaires insolubles liées au tissu par film gras, comme par exemple les cols de chemises, de vestes, les torchons et les taches grasses.

Les deux groupes d'essais réalisés respectivement à 40°C et 60°C ont donné pour les produits selon l'invention A, B, C et D d'une part, et le produit selon l'art antérieur T d'autre part, sur le plan de l'élimination de la salissure représentée par la formule susdite (1), les résultats réunis respectivement dans les tableaux III et IV.

TABLEAU III
(essai à 40°C)

Type de tissu	Elimination de la salissure (en %)				
	T	A	B	C	D
EMPA 101	17,4	17,5	16,3	16,7	16,1

TABLEAU IV
(essai à 60°C)

Type de tissu	Elimination de la salissure (en %)				
	T	A	B	C	D
EMPA 101	17,7	18,8	23,1	16,9	17,1

2) Essais sur synthétique gris

Le tissu synthétique utilisé ici est un tissu du type polyester/coton (dacron/coton) de marque KREFELD; il a été sali par un mélange d'huile animale et de noir de carbone (réf. WFK 20C).

Les deux groupes d'essais réalisés respectivement à 40°C et 60°C ont donné pour les compositions A, B, C et D d'une part et le produit témoin T d'autre part, sur le plan de l'élimination de la salissure représentée par la formule susdite (1), les résultats étant réunis respectivement dans les tableaux V et VI.

TABLEAU V
(essai à 40°C)

Type de synthétique	Elimination de la salissure (en %)				
	T	A	B	C	D
Polyester/coton WFK 20C	20,2	20,0	18,1	19,0	18,8

TABLEAU VI
(essai à 60°C)

Type de synthétique	Elimination de la salissure (en %)				
	T	A	B	C	D
Polyester/coton WFK 20C	19,9	20,1	24,7	19,2	19,5

Il résulte de l'ensemble des tableaux III à VI que la présence caractéristique d'au moins un polysaccharide oxydé, en particulier d'au moins un polysaccharide oxydé "sélectivement" au niveau de sa fonction terminale de type aldéhydique, au sein des produits de lavage selon l'invention, permet et ce, pour des performances de lavage similaires, voire supérieures à celles observées avec un produit de lavage selon l'art antérieur:

- de diminuer le taux d'incorporation en zéolithe(s) et/ou
- de diminuer le taux d'incorporation d'un adjuvant de détergence non biodégradable communément employé tels que les polyacrylates, voire de s'affranchir totalement de l'incorporation d'un tel agent.

EXEMPLE 2

Taches protéiniques

L'action des produits de lavage conformes à l'invention sur les taches protéiniques est étudiée en utilisant des tissus du type coton de marque EMPA, à savoir: le tissu EMPA 111 sali par du sang, le tissu EMPA 112

sali par du cacao et le tissu EMPA 116 sali par un mélange de sang, de lait et de noir de carbone, et du type polyester/coton de marque KREFELD, à savoir: le tissu WFK 20 F sali par du cacao.

Ces salissures sont représentatives des taches du type sang, lait, oeuf, jus de viande, mayonnaise, sauces et analogues.

- 5 Deux groupes d'essais réalisés à 40°C et 60°C ont donné pour les compositions A, B, C et D selon l'invention et le produit témoin T, sur le plan de l'élimination de la salissure représentée par la formule susdite (1), les résultats réunis respectivement dans les tableaux VII et VIII ci-dessous.

10 **TABLEAU VII**
(essai à 40°C)

Type de tissu	Elimination de la salissure (en %)				
	T	A	B	C	D
EMPA 111 (sang)	54,3	55,9	51,1	53,5	58,8
EMPA 112 (cacao)	22,8	22,9	24,4	24,3	20,7
EMPA 116 (mixte)	20,3	19,9	16,6	16,0	22,0
Moyenne coton	32,5	32,9	30,7	31,3	33,8
WFK 20 F (cacao)	75,3	76,2	68,3	69,0	68,0

25 **TABLEAU VIII**
(essai à 60°C)

Type de tissu	Elimination de la salissure (en %)				
	T	A	B	C	D
EMPA 111 (sang)	65,4	75,3	64,8	67,5	66,0
EMPA 112 (cacao)	25,8	24,5	30,3	21,3	20,6
EMPA 116 (mixte)	31,3	38,0	33,0	36,1	32,2
Moyenne coton	40,8	45,9	42,7	41,6	39,6
WFK 20 F (cacao)	76,3	76,5	80,0	73,3	77,2

- 45 Il ressort des tableaux VII et VIII que, dans le cas des taches protéiniques, les mêmes conclusions que celles faites précédemment pour les taches produites par des mélanges huile/noir de carbone, peuvent être tirées en ce qui concerne l'efficacité des produits de lavage selon l'invention et leur intérêt comparativement à un produit de l'art antérieur qui, bien que contenant à la fois plus de zéolithe(s) et plus de polyacrylates, ne se montre pas plus performant, en particulier pour une température d'essai de 60°C.

50 **EXEMPLE 3**

Taches oxydables

- 55 L'action des produits de lavage conformes à l'invention sur les taches oxydables est étudiée en utilisant les tissus suivants:

- polyester/coton de marque KREFELD sali par du thé (réf.: WFK 20 G)
- coton de marque EMPA 222, c'est-à-dire du coton écru non sali
- coton de marque EMPA 114 sali par du vin.

Les susdits tissus sont sensibles à l'oxydation chimique; les taches provoquées sont celles que le blanchiment atténue ou fait disparaître (d'autres taches de ce type sont celles provoquées par les fruits, le café, les légumes et autres).

Un groupe d'essais réalisé à 60°C a donné pour les compositions A, B, C et D et le produit témoin T, sur le plan de l'élimination de la salissure représentée par la formule susdite (1), les résultats réunis respectivement dans le tableau IX.

TABLEAU IX

Type de tissu	Elimination de la salissure (en %)				
	T	A	B	C	D
EMPA 222 (écru)	14,7	13,1	12,5	12,7	13,1
EMPA 114 (cacao)	76,8	78,6	68,0	75,7	75,0
Moyenne coton	45,7	45,8	40,2	44,2	44
WFK 20 G (thé)	85,9	85,4	65,6	82,0	83,5

La moyenne des résultats obtenus sur les taches de thé et de vin et sur le coton écru reflète le comportement des produits essayés sur l'ensemble des taches de cette famille.

Il ressort du tableau IX que, dans le cas spécifique des taches oxydables, les produits de lavage selon l'invention permettent d'atteindre un niveau d'efficacité égal à celui du produit de lavage selon l'art antérieur. Les produits de lavage conformes à l'invention satisfont pleinement aux critères généralement requis en ce qui concerne l'élimination de ce type de salissure.

EXEMPLE 4

Degré de blanc

On utilise du coton blanc non azuré de la marque EMPA 221 et du polyester/coton non azuré de la marque EMPA 213 pour déterminer si un produit de lavage donné est apte à conserver, faire augmenter ou diminuer le degré de blancheur initial du tissu.

Les deux groupes d'essais réalisés respectivement à 40°C et 60°C ont donné pour les compositions A, B, C et D d'une part, et le produit témoin T d'autre part, sur le plan du degré de blancheur, les résultats réunis dans le tableau X.

TABLEAU X

Essais	Variation (en %) du degré de blancheur				
	T	A	B	C	D
Coton 40°C	+ 3,1	+ 3,1	+ 2,6	+ 2,5	+ 2,7
Coton 60°C	+ 4,5	+ 4,3	+ 5,7	+ 4,3	+ 4,4
Polyester/coton 40°C	+ 0,7	+ 0,1	+ 0,3	+ 0,5	+ 0,2
Polyester/coton 60°C	+ 1,2	+ 0,8	+ 1,6	+ 1,3	+ 1,2

Il ressort du tableau X que, pour le critère étudié, les produits de lavage conformes à l'invention sont, globalement, aussi performantes que le produit de lavage de l'art antérieur, lesdits produits de lavage selon l'inven-

tion permettant d'obtenir, après le lavage, un tissu dont le degré de blancheur est supérieur à celui qu'il avait avant le lavage.

EXEMPLE 5

Dans le cadre d'une seconde série d'essais, on a comparé, selon des tests identiques à ceux décrits précédemment, l'efficacité de quatre produits de lavage conformes à l'invention référencés E, F, G et H, par rapport à celle d'un produit de l'art antérieur contenant 20% de zéolithe et 10% de tripolyphosphates.

Pour préparer lesdits produits E à H, on a remplacé les 10% de tripolyphosphates de la composition témoin par le même poids respectivement:

- du produit d'oxydation d'un hydrolysate d'amidon d'un DE voisin de 37, et présentant un indice d'acide I voisin de 8,6 en ce qui concerne le produit E,
- du produit d'oxydation d'un hydrolysate d'amidon d'un DE voisin de 37, présentant un indice d'acide I voisin de 8,6 et "stabilisé" par hydrogénation catalytique au nickel (taux résiduel en sucres réducteurs SR inférieur à 0,1%), en ce qui concerne le produit F,
- du produit d'oxydation d'un hydrolysate d'amidon d'un DE voisin de 61,5, présentant un indice d'acide I voisin de 13,6 et "stabilisé" par traitement au borohydrure de sodium (taux résiduel en SR inférieur à 1%), en ce qui concerne le produit G,
- du produit d'oxydation d'un hydrolysate d'amidon d'un DE voisin de 61,5 (I voisin de 13,6) et "stabilisé" par hydrogénation catalytique au nickel (taux résiduel en SR inférieur à 0,01%), en ce qui concerne le produit H.

Il résulte desdits essais que, d'une manière générale, l'ensemble des produits de lavage E à H selon l'invention montrent des performances similaires, voire supérieures dans certains cas, à un produit de lavage de l'art antérieur associant zéolithes et phosphates.

EXEMPLE 6

Dans le cadre d'une troisième série d'essais, on met en évidence l'intérêt des produits de lavage conformes à l'invention par le biais d'autres tests que ceux décrits précédemment et qui seront détaillés par la suite.

Dans le cadre de ces essais, on a pris, en tant que produit témoin selon l'art antérieur, le produit de lavage désigné par la lettre T dont la constitution a été détaillée au niveau du Tableau I ci-avant.

On a d'autre part testé trois produits de lavage selon l'invention, désignés respectivement par les lettres I, J et K, dont les taux respectifs en zéolithe(s), en polysaccharide(s) oxydé(s) et, éventuellement, en polyacrylates de sodium (PNa) ou en nitrilotriacétates (NTA), sont repris au niveau du Tableau XI ci-dessous.

TABLEAU XI

Constituants	Composition (% en poids)			
	T	I	J	K
Zéolithe A	25	20	20	20
Polyacrylates	4	-	2	-
Nitrilotriacétates	-	2	-	-
Polysaccharide oxydé	-	8	8	10

Pour ces essais, on met en oeuvre, en tant que polysaccharide oxydé contenu dans les produits de lavage selon l'invention, un produit d'oxydation d'un hydrolysate d'amidon ayant un DE de 37 environ, et présentant un indice d'acide I de 8,6 environ, ledit produit d'oxydation ayant par ailleurs été traité par hydrogénation catalytique au nickel de Raney (taux résiduel en sucres réducteurs inférieur à 0,05%).

Les tests sont réalisés à 60°C sur une machine à laver de marque WASCATOR FOM 71 à raison de 7 g/l de produit de lavage, soit 154 g par lavage.

La charge de lavage est de 2,5 kg de tissus contenant deux bandes d'usure à base de coton pur et un

ballast de serviettes éponge et torchons de dimensions ou grammages déterminés (Norme NF T 73-600).

Les tests effectués visent à mesurer, pour chaque produit étudié (4 mesures par produit), l'usure chimique et le taux d'incrustation organique obtenus au niveau de la charge de lavage et ce, après 25 cycles de lavage successifs et cumulatifs.

5 L'usure chimique consiste à mesurer le degré moyen de polymérisation ou DP de la cellulose du coton avant et après la série de 25 lavages en vue d'évaluer l'attaque sur la chaîne macromoléculaire de cellulose de produits tels que le perborate et les agents alcalins.

La détermination du DP de la cellulose est réalisée par mesure de la viscosité d'une solution d'un échantillon de coton soumis à l'essai dans un solvant approprié (cupriéthylène diamine) par rapport à la viscosité du solvant lui-même et ce, conformément aux normes NF T 73-601, paragraphe 3.6 ou NF G 06-037.

10 Le but recherché est que l'action détergente ne provoque pas de diminution substantielle du DP de façon à ne pas faciliter la déchirure du tissu ainsi lavé.

Dans le cadre des présents essais, il est à noter que le coton utilisé présente, avant lavage, un DP de 1925.

15 L'incrustation organique permet d'appréhender le dépôt de résidus de tensio-actif(s) ou de savon(s) complexé(s) par le calcium dans le cas d'une mauvaise séquestration.

Le test est effectué conformément aux normes NF T 73-601, paragraphe 3.3 et ISO 4312, paragraphe 6.

D'une façon générale, on estime que le taux d'incrustation organique ne doit pas dépasser environ 1%.

20 Le Tableau XII ci-après donne, pour le produit de lavage témoin T et chacun des produits de lavage I, J et K selon l'invention, le degré moyen de polymérisation DP et le taux d'incrustation organique IO obtenus après 25 lavages effectués à 60°C.

TABLEAU XII

	Produit de lavage			
	T	I	J	K
Degré de polymérisation DP	1924	1865	1914	1892
Taux d'incrustation organique IO (en %)	1,05	0,59	0,64	0,41

35 Les résultats du Tableau XII montrent globalement que les produits de lavage selon l'invention permettent d'atteindre des résultats similaires (en termes de DP), voire supérieurs (en termes de IO) à ceux enregistrés avec le produit de lavage de l'art antérieur.

EXEMPLE 7

40 On mesure, selon des méthodes normalisées (Normes NF T 73-601, paragraphe 3.4 et ISO 4312, paragraphe 7), le taux de cendres de bandes de coton après que celles-ci ont subi un cycle de 25 lavages successifs à 60°C avec mise en oeuvre respective de l'un ou l'autre des susdits produits T (produit de lavage témoin), J et K (produits de lavage selon l'invention).

45 La mesure du taux de cendres permet d'appréhender l'importance du dépôt de sels minéraux, notamment de type carbonate, bicarbonate, sulfate de calcium ou magnésium, sur le linge à l'issue du cycle de lavages.

Dans le cas de produits de lavage contenant des zéolithes, il est généralement admis qu'un taux de cendres résultant inférieur ou égal à 1%, donne entière satisfaction.

50 Les résultats du Tableau XIII ci-après montrent, encore une fois, que les produits de lavage selon l'invention permettent de satisfaire pleinement aux exigences de la technique.

TABLEAU XIII

	Produit de lavage		
	T	J	K
Taux de cendres (en %)	0,74	0,93	0,89

Revendications

1. Produit de lavage à teneur réduite à moins de 5% en poids, voire nulle en phosphates, utile notamment pour le lavage des tissus, caractérisé par le fait qu'il comporte au moins une zéolithe et au moins un polysaccharide oxydé choisi dans le groupe comprenant:
 - les produits d'oxydation de disaccharides possédant une fonction terminale de type aldonique,
 - les produits d'oxydation de trisaccharides et d'oligosaccharides possédant une fonction terminale de type aldonique,
 - les produits d'oxydation d'hydrolysats d'amidon, de cellulose et d'hémicellulose possédant une fonction terminale de type aldonique, et
 - les mélanges quelconques d'au moins deux quelconques des susdits produits d'oxydation.
2. Produit de lavage selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le polysaccharide oxydé est constitué d'au moins un produit obtenu à partir d'un di-, d'un tri- ou d'un oligosaccharide, d'un hydrolysat d'amidon, de cellulose ou d'hémicellulose dont seule, parmi l'ensemble de ses fonctions potentiellement oxydables, sa fonction terminale (de type aldéhydrique avant oxydation) est substantiellement oxydée.
3. Produit de lavage selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que le polysaccharide oxydé est un produit d'oxydation d'un hydrolysat d'amidon obtenu par voie acide et/ou enzymatique, présentant un DE d'environ 5 à environ 90.
4. Produit de lavage selon la revendication 3, caractérisé par le fait que le polysaccharide oxydé présente, en outre, un indice d'acide I compris entre environ 1 et environ 20.
5. Produit de lavage selon la revendication 4, caractérisé par le fait que le polysaccharide oxydé est un produit d'oxydation d'un hydrolysat d'amidon présentant un DE d'environ 20 à environ 65 et que ledit polysaccharide oxydé présente un indice d'acide I compris entre environ 5 et environ 14.
6. Produit de lavage selon la revendication 5, caractérisé par le fait que le polysaccharide oxydé est un produit d'oxydation d'un hydrolysat d'amidon présentant un DE d'environ 35 à environ 65 et que ledit polysaccharide oxydé présente un indice d'acide I compris entre environ 8 et environ 14.
7. Produit de lavage selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que le polysaccharide oxydé présente un taux inférieur à environ 0,6%, de préférence inférieur à 0,1% et encore plus préférentiellement inférieur à 0,05% en poids, en sucres réducteurs.
8. Produit de lavage selon la revendication 7, caractérisé par le fait que le polysaccharide oxydé subit une hydrogénation catalytique, ladite hydrogénation mettant en oeuvre, en continu ou en discontinu, de préférence au moins un catalyseur choisi dans le groupe comprenant le nickel, le platine, le palladium, le cobalt, le molybdène et les combinaisons de ces métaux, et notamment du nickel de Raney.
9. Produit de lavage selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait qu'il comprend:
 - une proportion d'environ 5 à environ 35% en poids, de préférence de 10 à 25% en poids et, encore plus préférentiellement, de 15 à 20% en poids d'au moins une zéolithe,
 - une proportion d'environ 3 à environ 20% en poids, de préférence de 5 à 20% en poids et, encore plus préférentiellement, de 7 à 20% en poids d'au moins un polysaccharide oxydé, en particulier d'un

polysaccharide oxydé "sélectivement" au niveau de sa fonction terminale de type aldéhydique.

- 5
10. Produit de lavage selon la revendication 9, caractérisé par le fait que le rapport pondéral entre d'une part la zéolithe et d'autre part le polysaccharide oxydé est compris entre environ 0,5/1 et 4/1, de préférence entre 1/1 et 2/1.
11. Produit de lavage selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé par le fait que la zéolithe est un silico-aluminate de sodium, en particulier de type zéolithe A.
- 10
12. Produit de lavage selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé par le fait qu'il comporte en outre un ou plusieurs autres constituants choisis, en particulier, dans le groupe comprenant les adjuvants de détergence polycarboxyliques tels que l'acide polyacrylique (AP), l'acide nitrilotriacétique (NTA) et/ou leurs sels respectifs, les agents détergents, les agents tensioactifs, les agents antiredéposition, les agents oxydants, les agents structurants, les agents anticorrosion, les agents anti-mousse, les enzymes, les parfums, les colorants, les agents solubilisants.
- 15
13. Produit de lavage selon la revendication 12, caractérisé par le fait qu'il comporte au plus 4%, de préférence au plus 2% en poids d'un adjuvant de détergence choisi dans le groupe comprenant l'acide polyacrylique (AP), l'acide nitrilotriacétique (NTA), leurs sels respectifs, notamment leurs sels de sodium, et les mélanges quelconques de ceux-ci.
- 20

25

30

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 91 40 0773

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
Y	EP-A-0 215 637 (UNILEVER NV) * page 2, lignes 41-46; page 3, lignes 23-45 *	1,2,9	C 11 D 3/22 C 11 D 3/12
A	----	10-13	
Y	US-A-3 651 221 (E. CONRAD et al.) * résumé; colonne 2, lignes 14-24; colonne 3, lignes 69-75; colonne 4, lignes 1-68 *	1-6,9	
X	* colonne 5, lignes 4-19 *	8	
D,Y	EP-A-0 232 202 (ROQUETTE FRERES) * page 3, lignes 19-28; page 8, lignes 1-5 *	3-6	
A	EP-A-0 142 725 (KAWAKEN FINE CHEMICALS et al.) * résumé; page 1, lignes 10-15 *	1-6	
A	DE-A-2 023 944 (LYCKE BY STAERKELSEFOERAEDLING AB) * page 6, lignes 30-34; page 8, lignes 1-9; page 11, lignes 25-27 *	1-6	
	-----		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C 11 D
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche BERLIN		Date d'achèvement de la recherche 01-07-1991	Examinateur PELLI-WABLAT B
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ----- & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

EPO FORM 1503 03.92 (P0402)