



⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑳ Numéro de dépôt : **92401552.2**

⑤① Int. Cl.⁵ : **C11D 3/60, // C11D1/83,
C11D3/30, C11D3/36**

㉔ Date de dépôt : **05.06.92**

③① Priorité : **05.06.91 FR 9106819**

④③ Date de publication de la demande :
09.12.92 Bulletin 92/50

⑧④ Etats contractants désignés :
BE CH DE ES FR GB IT LI NL

⑦① Demandeur : **NLN**
Z.I. La Vigne-aux-Loups 18, Avenue Arago,
B.P.28
F-91382 Chilly-Mazarin (FR)

⑦② Inventeur : **Goffinet, Pierre Charles Emile**
22 Allée des Petites Garennes
F-91190 Gif-Sur-Yvette (FR)
Inventeur : **Le Nigen, Norbert Claude**
14 Rue des Saussaies
F-75008 Paris (FR)

⑦④ Mandataire : **Le Roux, Martine**
Cabinet Beau de Loménie 55, rue
d'Amsterdam
F-75008 Paris (FR)

⑤④ **Composition détergente liquide concentrée contenant un agent séquestrant de type polyphosphonate.**

⑤⑦ La présente invention a pour objet une composition détergente liquide concentrée -teneur en eau < 10 % en poids- qui contient un agent séquestrant de type polyphosphonate.

La présente invention est relative au domaine des compositions détergentes liquides, pour le lavage du linge, notamment en machine à laver. Elle a plus précisément pour objet une composition détergente liquide concentrée qui contient au moins un polyphosphonate à titre d'agent séquestrant.

Par "compositions détergentes liquides concentrées" on désigne dans la présente description et les revendications qui suivent des compositions détergentes liquides ne contenant pas plus de 10 % en poids d'eau et avantageusement moins de 5 %.

Les lessives liquides se sont considérablement développées ces dernières années pour diverses raisons. On peut citer leur dissolution plus facile dans les bains de lavage, leur manipulation plus aisée notamment pour leur dosage et le prétraitement des taches.

Cependant, il est apparu de plus en plus souhaitable de disposer de compositions détergentes liquides concentrées à la fois pour des raisons économiques (valorisation de l'espace linéaire du distributeur, diminution des coûts de production et d'énergie pour le producteur, etc.), pratiques (gain d'espace au stockage et à l'utilisation) et écologiques (diminution des rejets d'emballage, réduction de la charge organique dans les eaux de surface, etc.).

La réalisation de telles compositions détergentes liquides à faible teneur en eau, qui soient tout à la fois performantes, stables et suffisamment concentrées pour présenter les avantages énumérés ci-dessus, ne s'est pas révélée chose évidente ; la difficulté a été particulièrement accrue lorsque l'on a souhaité concentrer les ingrédients actifs couramment utilisés dans les lessives liquides selon l'art antérieur -non concentrées au sens de l'invention- et utiliser au moins un agent séquestrant.

Il est bien connu, tant par l'homme de l'art que par l'utilisateur, que les lessives liquides commercialement disponibles souffrent d'une moindre performance comparées aux poudres lessivielles sur certains types de taches bien particuliers, tels que : café, vin, thé, jus de fruits, etc., dites taches blanchissables.

Cette relative déficience est en grande partie liée à l'absence d'agent de blanchiment oxydant dans les compositions détergentes liquides. On a en effet constaté que, même si l'on parvient à stabiliser de manière à peu près satisfaisante un tel agent peroxydant dans une formule aqueuse ou non-aqueuse -ce qui implique de toutes façons des emballages et notamment des bouchons spéciaux et coûteux-, il est pratiquement impossible d'incorporer des enzymes de manière stable dans ces compositions, celles-ci étant presque immédiatement dégradées.

Il est donc souhaitable, dans la mesure où les lessives liquides ne contiennent pas d'agent blanchissant, d'y incorporer un système d'agents séquestrant des cations di- et trivalents (en particulier des cations tels que : Ca^{++} , Mg^{++} , Fe^{+++} , etc.).

De tels systèmes peuvent en effet compenser en grande partie la perte de performance inhérente à l'absence d'agents blanchissants peroxydants en agissant sur les taches blanchissables par leurs effets directs (rupture des liaisons fibres-salissures) et indirects (prévention/peptisation des complexes insolubles).

Les cations tels que Ca^{++} et Mg^{++} , présents dans le bain de lavage - qui proviennent soit de l'eau de lavage, soit des salissures du linge à laver - nuisent aux performances de lavage des compositions détergentes. En effet, ces cations peuvent être à l'origine de la formation de complexes insolubles qui se déposent soit sur les éléments de la machine à laver, soit sur le linge et lui confèrent alors un aspect gris. Lesdits complexes résultent d'interactions entre lesdits cations et les tensioactifs et/ou savons présents dans la composition détergente.

Les agents séquestrants empêchent la formation de tels complexes. Ils ont également un effet direct sur l'enlèvement des taches, en coupant les liaisons qui peuvent se former entre certains types de salissures et des fibres textiles ; liaisons réalisées grâce à des ponts Ca, Mg, Fe.

Parmi les principaux agents séquestrants utilisés dans les compositions détergentes de l'art antérieur, on peut citer notamment les polyphosphonates, qui présentent un intérêt certain de par leur efficacité, même à des taux relativement faibles. Lesdits polyphosphonates ont la propriété de s'adsorber à la surface des particules de salissures en leur conférant des charges négatives. La recalescence desdites particules à l'origine de leur redéposition sur les fibres est ainsi évitée.

Les polyphosphonates généralement utilisés, dans les compositions détergentes liquides ou pulvérulentes, sont les sels de métaux alcalins, d'ammonium, d'alcanolamines, ou d'alcanéamines d'acides polyphosphoniques tels que, par exemple, l'acide amino tri(méthylène phosphonique) ; l'acide éthylène diamino tétra(méthylène phosphonique) ; l'acide hexaméthylène diamino tétra(méthylène phosphonique) ou l'acide diéthylène triamino penta(méthylène phosphonique).

L'utilisation de l'acide 1-hydroxy éthane-1,1-diphosphonique (HEDP) et de ses sels, à titre d'agent séquestrant, dans des lessives en poudre seulement, a également été décrite dans le brevet EP-A-0291 869.

Cependant, l'utilisation desdits polyphosphonates et particulièrement celle de l'HEDP, à titre d'agent séquestrant, dans les compositions détergentes de l'invention -dont la teneur en eau est inférieure ou égale à 10 %- n'a pas résulté d'une démarche évidente, dans la mesure où l'on s'est heurté à des problèmes de solubilité.

En effet, lorsque l'on a tenté d'incorporer de tels agents séquestrants, et notamment les sels de sodium de l'HEDP seuls ou en combinaison avec d'autres phosphonates dans des compositions détergentes à faible teneur en eau, il est généralement apparu, à plus ou moins long terme, un précipité, inacceptable sur le plan commercial et susceptible d'altérer les performances de lavage.

La Demanderesse a alors trouvé qu'il est possible, de façon surprenante, d'incorporer, de façon stable, des polyphosphonates dans des compositions détergentes liquides concentrées sans nuire à leur homogénéité, à condition que lesdits polyphosphonates interviennent sous la forme de sels simples ou de sels mixtes, spécifiques. Des précisions sont données plus avant sur la nature desdits sels et leur procédé de préparation.

Par ailleurs, il a été trouvé que d'autres conditions devaient être respectées, quant à la nature et la quantité d'intervention des ingrédients actifs, pour l'obtention de compositions détergentes liquides concentrées, stables, homogènes, efficaces.

Il est notamment apparu nécessaire que lesdites compositions détergentes :

- contiennent au moins 30 % en poids d'acides gras saturé(s) et insaturé(s), le(s)dit(s) acide(s) gras insaturé(s) étant présent(s) à raison de 6 à 10 % en poids de la composition globale;
- et que ces acides gras saturé(s) et insaturé(s), tout comme les tensioactifs anioniques intervenant, soient, au sein desdites compositions, sous une forme neutralisée, non quelconque.

On a décrit dans la demande EP-A-O 373 483 des lessives concentrées, liquides ou pâteuses, contenant, à titre d'agent séquestrant, le sel de sodium de l'acide 1-hydroxy éthane-1,1-diphosphonique (HEDP). Lesdites lessives ne se présentent pas sous la forme de solutions homogènes.

En raison notamment des taux élevés d'agent séquestrant (10-35 %) et de silicate (15-40 %) qu'elles renferment, elles se présentent sous la forme de dispersions pâteuses. Avec de telles dispersions, on observe généralement des problèmes de stabilité dans le temps (sédimentation), d'incrustation sur les fibres textiles, d'usure prématurée du linge. Par ailleurs, leur haute viscosité et leur caractère thixotropique rend leur usage et leur utilisation par la ménagère malaisés.

Les formulations liquides homogènes de l'invention mises au point par la Demanderesse sont précisées ci-après. Elles contiennent :

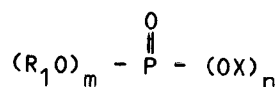
- 10 à 20 % en poids (exprimé en acide actif) d'au moins un agent tensioactif anionique, de préférence de 15 à 20 % en poids,
- 20 à 40 % en poids d'au moins un agent tensioactif non ionique,
- 30 à 40 % en poids (exprimé en acide actif) d'acides gras saturé(s) et insaturé(s), le(s)dit(s) acide(s) gras insaturé(s) étant présent(s) à raison de 6 à 10 % en poids de la composition totale,
- 0,5 à 6 % en poids (exprimé en acide actif) d'au moins un agent séquestrant du type polyphosphonate, sous la forme d'un sel :

- . simple de potassium, d'ammonium, d'une alcanolamine en C₂-C₈ ou d'une alcanéamine en C₂-C₈ ; ou
- . mixte d'un métal alcalin, d'ammonium, d'une alcanolamine en C₂-C₈ ou d'une alcanéamine en C₂-C₈, d'une part, et d'un métal alcalino-terreux d'autre part ; lesdits agent(s) tensioactif(s) anioniques et acides gras ayant été préalablement neutralisés ou étant neutralisés in situ par au moins un agent de neutralisation choisi parmi les alcanolamines en C₂-C₈ et les alcanéamines en C₂-C₈.

On fournit ci-après des précisions sur chacun des constituants des compositions de l'invention.

A titre de tensioactifs anioniques, on peut utiliser les agents connus pour remplir cette fonction dans les lessives liquides de l'art antérieur, et notamment :

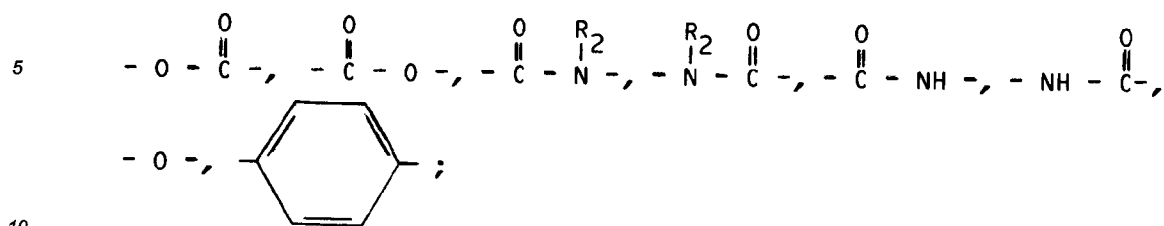
- les alkylbenzènesulfonates dont les groupes alkyle à chaîne droite ou ramifiée contiennent environ 10 à 16 atomes de carbone ;
- les alkyl- ou alcényl-éther-sulfates avec des groupes alkyle ou alcényle à chaîne droite ou ramifiée contenant environ 10 à 20 atomes de carbone et de 0,5 à 8 moles environ d'oxyde d'alkylène, par exemple d'oxyde d'éthylène, de propylène, de butylène ou d'un mélange d'oxydes ;
- les alkyl- ou alcényl-sulfates avec des groupes alkyle à chaîne droite ou ramifiée ayant environ 10 à 22 atomes de carbone ;
- les alcanesulfonates ayant environ 10 à 22 atomes de carbone ;
- les alkyl- ou alcénylphosphates de formule :



dans laquelle :

R₁ est un groupe alkyle ou alcényle linéaire ou ramifié ayant environ de 8 à 22 atomes de carbone, éventuellement substitué sur la chaîne carbonée principale par un ou plusieurs radicaux halogène ou phényle et/ou

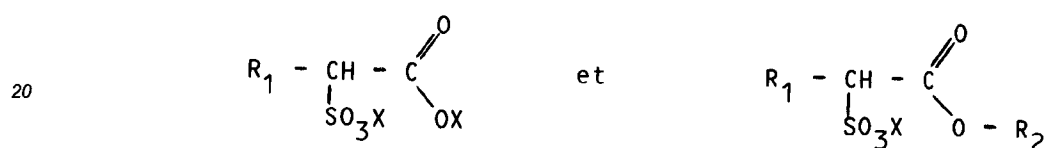
éventuellement interrompu par un groupement tel que :



X est un cation métallique alcalin, NH_4^+ ou un cation d'alcanolamine ;

m et n sont des nombres entiers différents de zéro et tels que $m + n = 3$, m est 1 ou 2 ;

- 15
- les α -oléfine-sulfonates ayant environ de 10 à 22 atomes de carbone ;
 - les acides gras α -sulfonés et leurs esters répondant respectivement aux formules :

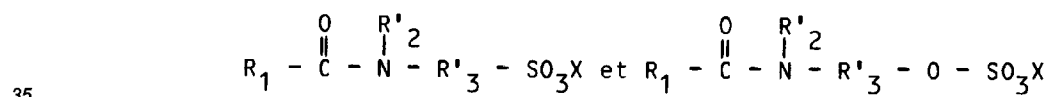


dans lesquelles :

25 R_1 et X sont tels que définis ci-dessus ;

R_2 est un groupe alkyle ou alcényle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 10 atomes de carbone environ ou un groupe résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène : c'est-à-dire un groupe de formule $-(CH_2 - CH_2 - O)_n H$ où n est un nombre entier de 1 à environ 15 ;

- 30
- les sels solubles dans l'eau de sulfates ou de sulfonates de N-alkylamides d'acides gras répondant aux formules ci-après :



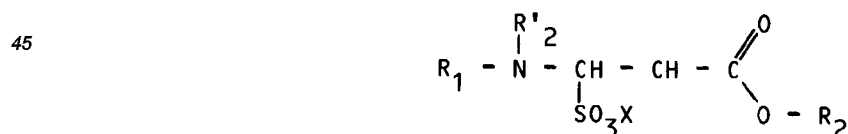
dans lesquelles :

R_1 et X sont tels que définis ci-dessus ;

R'_2 est l'hydrogène ou un groupement tel que défini précédemment pour R_2 ;

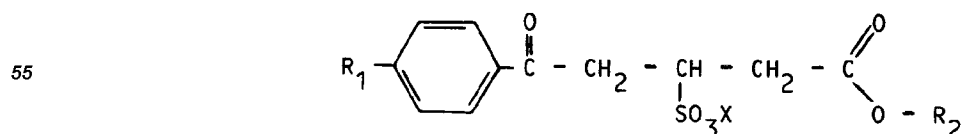
40 R'_3 représente un groupe alkylène ou hydroxyalkylène linéaire ou ramifié comprenant environ 1 à 6 atomes de carbone ;

- les sels solubles dans l'eau de (N-alkyl)sulfosuccinates de formule générale :



50 dans laquelle R_1 , R_2 , R'_2 et X sont tels que définis précédemment ;

- les sels solubles dans l'eau d'alkylbenzoyl-sulfopropionates d'alkyle répondant à la formule :



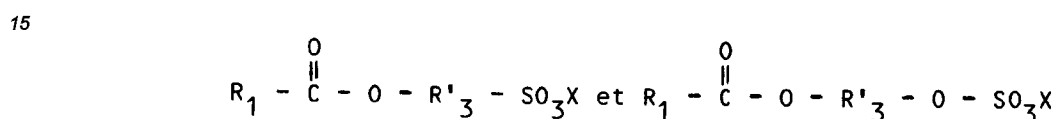
dans laquelle R_1 , R_2 et X sont tels que définis précédemment ;

- les sulfonates d'alkylamides solubles dans l'eau et désignés par la formule :



où R_1 , R'_2 et X ont été définis précédemment, R''_2 a la même signification que R'_2 ; R'_2 et R''_2 étant identiques ou différents ;

- les sels solubles dans l'eau de sulfonates ou de sulfates d'esters d'acides gras définis respectivement par les formules :



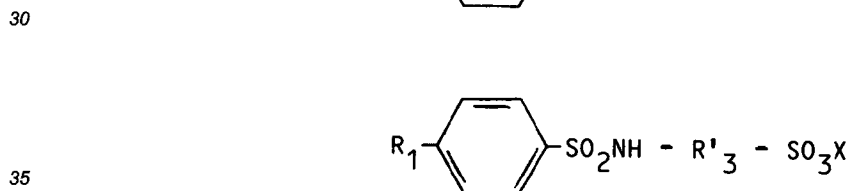
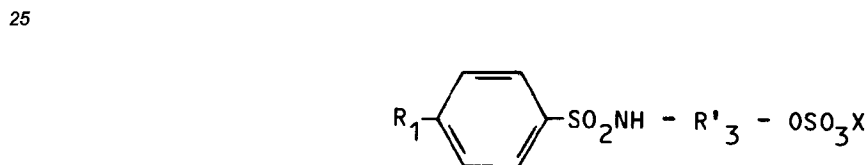
où les radicaux R_1 , R'_3 et X sont tels que définis aux paragraphes précédents ;

- les alkyl-éthers sulfonés répondant à la formule :



où R_1 , R'_3 et X sont comme précédemment décrits ;

- les sulfates ou sulfonates de N-(alkyl)alkylarylsulfonamides solubles dans l'eau de formules générales :



R_1 , R'_3 et X ayant la même signification que précédemment ;

- et leurs mélanges.

On notera que les acides gras intervenant dans les compositions détergentes de l'invention peuvent également jouer le rôle d'agents tensioactifs anioniques.

Les agents tensioactifs anioniques des compositions de l'invention sont neutralisés - préalablement à leur introduction au sein desdites compositions ou dans celles-ci - de façon classique, par au moins un agent de neutralisation, choisi impérativement parmi les alcanolamines et les alcanéamines en C_2 - C_8 . L'utilisation en quantité significative (par exemple supérieure à 1 % en poids) d'un autre type d'agent de neutralisation - hydroxyde alcalin, ammoniacal, ... - est exclue ; son effet sur la force ionique du milieu étant préjudiciable à la stabilité de la composition.

On peut notamment utiliser les mono-, di-, triéthanolamines ; les mono-, di-, triisopropanolamines ; le 2-amino-2-méthylpropan-1-ol, le tris(hydroxyméthyl)aminométhane, le 2-amino-2-éthyl-1,3-propanediol, ... et leurs mélanges. L'utilisation du 2-amino-2-méthylpropan-1-ol (AMP) ou de l'amino-éthyl-propane-diol (AEPD) est particulièrement préférée.

A titre de tensioactifs non ioniques, on peut utiliser les agents connus pour remplir cette fonction dans les lessives liquides de l'art antérieur et notamment :

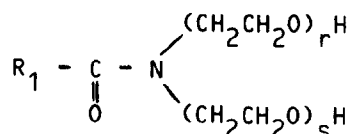
- les éthers polyoxyalkyléniques d'alkyle, d'alkylaryle ou d'alcényle ayant environ 10 à 18 atomes de carbone dans les groupes alkyle ou alcényle et 0 à 12 moles d'oxyde d'alkylène (de préférence éthylène ou propylène) ;

- les esters de saccharose ou de mono- ou poly- glucosides (1 à 6 glucosides) d'acides gras, éventuellement éthoxylés (3 à 12 moles d'oxyde d'éthylène), dont la chaîne grasse comprend de 8 à 22 atomes de

carbone ;

- les alkylamides éthoxylés de formule :

5



10 où R_1 est tel que défini ci-dessus dans le paragraphe sur les agents tensioactifs anioniques et r et s sont des entiers variant de 0 à 15 et tels que $r + s < 1$;

- et leurs mélanges.

Les agents tensioactifs anioniques et non ioniques assurent un certain degré de performance sur l'enlèvement de taches, de nature grasseuse en particulier.

15 Les acides gras, que l'on trouve sous forme de savons dans le produit fini, jouent le rôle de tensioactifs et participent à la séquestration des cations Ca^{++} , Mg^{++} qui nuisent au lavage. Ils participent également dans les compositions de l'invention à l'enlèvement des taches de nature protéinique.

30 30 à 40 % en poids d'acides gras sont nécessaires à l'obtention de bons résultats sur lesdites taches. Parmi ces acides gras, on doit trouver des acides gras insaturés -les compositions détergentes de l'invention renferment de 6 à 10 % en poids desdits acides gras insaturés- qui sont nécessaires pour obtenir certaines performances, sur les taches grasseuses en particulier, et pour obtenir la stabilité physique dans le temps des compositions de l'invention.

25 On utilise avantageusement des acides gras saturés comportant de 8 à 22, et de préférence 12 à 14, atomes de carbone. Ils peuvent être obtenus à partir de sources naturelles comme, par exemple, des triglycérides végétaux ou animaux (par exemple, l'huile de noix de coco (ou de coprah), l'huile de palme, l'huile de palmiste, l'huile de tall-oil, l'huile de ricin, le suif, les huiles de poisson, les graisses et leurs mélanges) ou peuvent être préparés par synthèse (par exemple par oxydation de dérivés pétroliers ou par hydrogénation du monoxyde de carbone selon le procédé Fisher-Tropsch).

30 A titre d'exemples d'acides gras saturés susceptibles d'intervenir dans les compositions de l'invention, on peut citer les acides caprique, laurique, myristique, palmitique, stéarique, arachidique et béhénique.

On utilise avantageusement des acides gras insaturés comportant de 12 à 22 atomes de carbone. On préfère les acides gras mono-insaturés et particulièrement l'acide oléique. A titre d'exemples d'acides gras insaturés susceptibles d'intervenir dans les compositions de l'invention, on peut citer, outre ledit acide oléique, les acides palmitoléique, linoléique, ricinoléique, linoléénique.

35 Lesdits acides gras sont neutralisés -préalablement à leur introduction dans les compositions de l'invention ou au sein de celles-ci- de façon classique, par au moins un agent de neutralisation choisi parmi les alcanolamines et les alcanéamines en $\text{C}_2\text{-C}_8$. Pour leur neutralisation, comme pour celle des agents tensioactifs anioniques, on exclut l'intervention en quantité significative (supérieure à 1 % en poids) de tout autre type d'agent de neutralisation. Les agents de neutralisation listés dans le paragraphe relatif auxdits agents tensioactifs anioniques conviennent parfaitement pour la neutralisation des acides gras. Avantageusement, on fait intervenir préalablement ou in situ le(s) même(s) agent(s) de neutralisation pour lesdits acides gras et lesdits agents tensioactifs anioniques.

De préférence, on utilise donc le 2-amino-2-méthylpropan-1-ol (AMP) ou l'amino-éthyl-propane-diol (AEPD).

45 Les agents séquestrants des compositions de l'invention sont, comme indiqué ci-dessus, des sels simples ou mixtes, spécifiques, du type polyphosphonate. Il s'agit avantageusement des sels des acides polyphosphoniques listés ci-après :

- Acide 1-hydroxy-éthane-1,1-diphosphonique : HEDP
- Acide amino tri(méthylène phosphonique) : ATMP
- 50 - Acide éthylène diamino tétra(méthylène phosphonique) : EDTMP
- Acide hexaméthylène diamino tétra(méthylène phosphonique) : HMDTMP
- Acide diéthylène triamino penta(méthylène phosphonique) : DTPMP

Lesdits sels spécifiques ont été sélectionnés pour leur solubilité dans les compositions de l'invention.

11 s'agit de sels simples : de potassium, d'ammonium, d'une alcanolamine ou d'une alcanéamine en $\text{C}_2\text{-C}_8$ (les sels des cations alcalins tels que le sodium et le lithium dont l'encombrement ionique est inférieur à celui du potassium sont expressément exclus) ;

ou de sels mixtes : d'un métal alcalin (Li, Na, K, ...), d'ammonium, d'une alcanolamine ou d'une alcanéamine en $\text{C}_2\text{-C}_8$ et d'un métal alcalino-terreux (Be, Ca, Mg, ...).

Les sels simples ou mixtes de l'HEDP sont particulièrement préférés.

Le sel de sodium de l'HEDP -sel simple, expressément exclu- est insoluble dans les compositions de l'invention.

Par ailleurs, il s'est avéré impossible d'obtenir à partir de celui-ci des sels mixtes, solubles dans lesdites compositions.

Lesdits sels mixtes (Na^+ /métal alcalino-terreux) de l'HEDP sont donc implicitement exclus des sels mixtes intervenant (en quantité significative), éventuellement en mélange, dans les compositions de l'invention.

Par contre, l'utilisation de sels mixtes K^+ /métal alcalino-terreux de l'HEDP est particulièrement préférée.

On préconise, selon l'invention, l'intervention de sel(s) d'au moins deux acides polyphosphoniques différents, et plus précisément l'intervention conjointe d'au moins un sel de l'HEDP et d'au moins un sel d'un autre acide polyphosphonique.

On a, en effet, mis en évidence l'existence d'une synergie sur les performances de lavage.

On a par exemple mis en évidence le fait que l'utilisation dans une composition de l'invention d'une combinaison DTPMP/ HEDP -0,5 % en poids, exprimé en acide actif de DTPMP, 0,75 % en poids, exprimé en acide actif de HEDP- présente des performances de lavage supérieures à celles de 1,25 %, voire 2 % en poids, exprimé en acide actif de HEDP seul et également supérieures à celles de 1,25 %, voire 2 % en poids, exprimé en acide actif de DTPMP seul.

D'une manière générale, une synergie intéressante est observée lorsque le ratio sel(s) d'HEDP/sel(s) d'HEDP + sel(s) de polyphosphonate(s) autre(s) que le HEDP (exprimé en acide actif) est supérieur ou égal à 10 %.

La synergie est optimale lorsque le ratio sel(s) d'HEDP/ sel(s) de polyphosphonate(s) autre(s) que le HEDP (exprimé en acide actif) est voisin de 1,5.

Les sels mixtes sont obtenus à partir de polyphosphonates connus -sels de métal alcalin, d'ammonium, d'alcanolamine ou d'alcanéamine en $\text{C}_2\text{-C}_8$ - par mélange à froid avec au moins un sel de métal alcalino-terreux, tel que par exemple le chlorure de magnésium, les chlorures de calcium, les sulfates, formiates ou acétates de calcium ou de magnésium.

Les sels sont avantageusement mélangés avant leur incorporation dans les bases lessiviellles, sous forme de solutions aqueuses très concentrées. Le mélange desdites solutions génère un liquide homogène, transparent, parfaitement soluble dans lesdites bases lessiviellles.

La quantité de sel de métal alcalino-terreux à mettre éventuellement en oeuvre -avantageusement pour un prétraitement des polyphosphonates- dépend évidemment de la quantité des polyphosphonates. Pour 1 g de polyphosphonate(s) (exprimé en acide actif), on utilise généralement de 0,01 à 0,1 g de sel (avantageusement de 0,015 g à 0,05 g de sel).

On peut faire intervenir, généralement, de 0,015 à 0,3 % en poids de sel alcalino-terreux dans les compositions de l'invention. En tout état de cause, il convient d'employer suffisamment de sel pour obtenir le résultat escompté - dissolution de l'agent séquestrant dans la base lessivielle - sans saturer ledit agent séquestrant qui ne serait plus alors en mesure de remplir sa fonction.

En faisant intervenir les ingrédients précisés ci-dessus, dans les quantités indiquées, il est donc possible de préparer des compositions détergentes liquides concentrées, stables, homogènes et efficaces.

Par compositions "homogènes" on entend des compositions transparentes ou légèrement opalescentes, dont la stabilité de phase est totale, même après un stockage prolongé (un mois minimum) à des températures comprises entre 20°C et 30°C et à pression atmosphérique.

Lesdites compositions peuvent contenir, en outre, d'autres ingrédients tels que des enzyme(s), agent(s) anti-redéposition, colorant(s), agent(s) opacifiant(s), agent(s) anti-mousse, azureur(s) optique(s), parfum(s)....

Un solvant organique peut également intervenir.

Les enzymes, lorsqu'elles sont présentes, le sont généralement à raison de 0,2 à 5 % en poids. Elles sont choisies parmi les enzymes de type protéase, amylase, lipase, cellulase, glucose-oxydase.

L'intervention de protéases est toujours bénéfique. On peut notamment choisir lesdites protéases parmi celles commercialisées sous les dénominations : Espérase 8.0L® (NOVO), Savinase 16.0L DX® (NOVO), Savinase 8.0L® (NOVO), Maxacal L300® (GIST-BROCADES), Alcalase 2.5L® (NOVO), Maxatase LS 400® (GIST-BROCADES), Maxatase XL 550® (GIST-BROCADES), Durazym 16.0L® (NOVO).

Avantageusement, les compositions détergentes de l'invention contiennent au moins une protéase, en combinaison avec au moins une α -amylase.

Ladite α -amylase est avantageusement choisie parmi les enzymes commercialisées sur la dénomination Termamyl 300 L®, Maxamyl WL 7 000® respectivement par les sociétés NOVO et GIST-BROCADES.

De façon préférée, les compositions détergentes de l'invention contiennent :

- 0,5 à 5 % en poids de protéases, et
- 0 à 1 % en poids d' α -amylase.

Lesdites enzymes interviennent essentiellement sur l'enlèvement des taches de nature protéinique.

Leur incorporation dans les lessives concentrées de l'invention ne doit pas nuire à la stabilité, l'homogénéité de celles-ci. En conséquence, lesdites enzymes sont avantageusement prétraitées avant leur incorporation. Leur prétraitement est du type de celui déjà décrit pour la préparation des sels mixtes de polyphosphonates (agents séquestrants) : il convient de les mélanger à froid avec au moins un sel de métal alcalino-terreux dissous dans un minimum d'eau. Avantageusement, on effectue un seul prémélange enzyme(s)/polyphosphonate(s)/sel(s) de métal alcalino-terreux.

Le mélange enzyme(s)/sel(s) de métal alcalino-terreux peut également se faire au sein de la composition.

La quantité totale de sel de métal alcalino-terreux intervenant dans les compositions de l'invention, de dépasse pas le maximum défini précédemment : 0,3 % en poids du poids total de ladite composition.

On notera toutefois que ledit prétraitement des enzymes, s'il est avantageux, n'est pas obligatoire. En effet, les agents de neutralisation, présents dans la base lessivienne autorisent, en tout état de cause, l'incorporation d'enzyme(s) non prétraitée(s).

Les différents ingrédients des compositions détergentes de l'invention sont donc en solution dans un minimum d'eau : pas plus de 10 % en poids.

Pour ajuster la viscosité desdites compositions et améliorer leur stabilité physique, à froid, on dilue avantageusement lesdits ingrédients dans un solvant organique ou un mélange de solvants organiques. Selon une variante préférée, les compositions détergentes de l'invention contiennent donc de 2 à 20 % en poids de solvant(s) organique(s). Ce taux de solvant est avantageusement adapté au mode d'utilisation de la composition détergente. S'il est prévu d'utiliser celle-ci dans des sachets-doses hydrosolubles, on veillera évidemment à ce que ledit taux de solvant soit compatible avec lesdits sachets-doses. Avantageusement, ce taux de solvant est inférieur à 15 %.

Ledit solvant organique est choisi parmi l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, le butanol, les glycols (le propane diol-1,2 ; le propane diol-1,3 ; l'hexylène glycol ; le monopropylène glycol...), les éthers de glycol (l'éthyl diglycol, le butylglycol...), l'alcool benzylique et leurs mélanges.

Les compositions détergentes de l'invention sont préparées par mélange de leurs ingrédients, éventuellement prétraités.

L'invention va être maintenant décrite plus en détail dans les exemples ci-après, donnés à titre illustratif.

Exemples 1 à 5

On a préparé cinq compositions détergentes selon l'invention.

Leur composition pondérale est donnée dans le tableau ci-après.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Ingrédients	Compositions (% en poids)				
	①	②	③	④	⑤
Acide alkyl benzène sulfonique (Dobanic 113 [®]) (Shell))	10	12	15	10	15
Alcool gras C ₁₃ -C ₁₅ oxyéthyléné 7 fois	--	--	22	20	20
Alcool gras C ₁₃ -C ₁₅ oxyéthyléné 3 fois	20	28	--	--	--
Acide gras de Coprah-palmiste	27	25	27	25	27
Acide oléique bi-distillé	6	8	9	12	9
Sel de K de HEDP (solution aqueuse à 25 % d'acide actif)	5	3	5	--	--
Sel de Na de DTPMP (solution aqueuse à 25 % d'acide actif)	--	2	--	5	--
Sel de TEA de HEDP (solution aqueuse à 17 % d'acide actif)	--	--	--	--	7
Triéthanolamine	5	5	5	5	--
Monoéthanolamine	--	5,2	8,5	--	7,7
2-amino 2-méthyl propanol	13,4	5	--	14,2	5,0
Savinase 8.0 L [®] (NOVO)	2	2	--	--	2
Maxatase LS 400 [®] (GIST-BROCADES)	--	--	2	2	--
Termamyl 300 L [®] (NOVO)	0,5	0,5	--	--	0,3
Maxamyl WL 7000 [®] (GIST-BROCADES)	--	--	0,5	--	--
Chlorure de magnésium (solution aqueuse à 50 %)	0,1	0,1	--	--	--

(suite)

5	Ingrédients	Compositions (% en poids)				
10		①	②	③	④	⑤
15	Chlorure de calcium (solution aqueuse à 50 %) Azurant optique	-- 0,3	-- 0,3	0,1 0,3	0,1 0,3	-- 0,3
20	éthanol + propane-diol-1,2 (mélange à 50%/50% en poids) isopropanol	qsp 100%	-- qsp 100%	-- --	-- --	qsp 100%
25	éthanol + hexylène glycol (mélange à 45%/55% en poids)	--	--	qsp 100%	qsp 100%	--

30 Dans les cinq compositions, la concentration en phosphonate exprimée en acide actif est d'environ 1,2%.
Ces cinq compositions se sont révélées stables et performantes sur tout type de taches.

On a noté par ailleurs que la composition ② est plus performante que les compositions ①, ③, ④ et ⑤
notamment pour l'enlèvement des taches blanchissables (thé, café, vin, jus de myrtilles...).

La synergie énoncée (agent séquestrant : sel d'HEDP + sel d'un autre acide polyphosphonique) se confir-
35 me.

Description du procédé de préparation

Les compositions de l'invention sont préparées par simple mélange.

40 De façon avantageuse :

- on prépare un pré-mélange : enzyme(s)/polyphosphonate(s)/sel de métal alcalino-terreux (éventuelle-
ment) ;
- ledit pré-mélange est ensuite ajouté au mélange constitué par incorporation successive en son sein du
45 ou des tensio-actif(s) non ionique(s), du ou des solvant(s), du ou des agent(s) de neutralisation, des acides
gras, du ou des tensioactif(s) anionique(s)...

Exemples 6 à 11

Ces exemples sont donnés à titre de comparaison.

50

Exemple 6

La composition ⑥ ne se distingue de la composition ③ que par le taux d'acide oléique. Il est, au sein de
celle-ci égal à 5 % en poids.

55 Ladite composition ⑥ présente une instabilité physique.

Exemple 7

La composition ⑦ ne se distingue de la composition ③ que par l'absence de calcium. Le polyphosphonate n'intervient donc pas sous la forme d'un sel mixte. Les enzymes ne sont pas non plus traitées.

5 La formule liquide obtenue n'est pas stable.

Exemple 8

10 La composition ⑧ ne se distingue de la composition ② que par l'intervention du sel de sodium de l'HEDP au lieu de son sel de potassium. On a vu qu'à partir dudit sel de sodium il est impossible de préparer un sel mixte.

La présence de ce sel de sodium conduit à une instabilité physique de la composition ⑧.

Exemple 9

15 La composition ⑨ ne se distingue de la composition ① que par le taux d'acides gras saturés : 15 %. Ladite composition ⑨ présente des déficiences sur les salissures enzymatiques.

Exemple 10

20 On a préparé des compositions "identiques" respectivement aux compositions ①, ② et ③, mais sans acide oléique. Lesdites compositions présentent des déficiences sur les taches graisseuses.

Exemple 11

25 On a préparé des compositions "identiques" respectivement aux compositions ①, ② et ③ mais sans tensioactif anionique (Acide alkyl benzène sulfonique). Lesdites compositions présentent des déficiences sur l'ensemble des taches (grasseuses, oxydables, enzymatiques, particulières).

Les performances de lavage ont été mises en évidence au cours de tests.

30 Les compositions sont utilisées comme détergent, à la dose constante de 60 g en cycle sans prélavage dans une machine à laver de type MIELE W759 dont la charge de 4 kg est constituée d'articles en coton et de quelques pièces de tissu en acrylique.

La température de lavage est de 40°C, dans une eau de dureté 28°H.

35 On a effectué des tests dits réalistes (notation de la qualité de lavage par plusieurs personnes) et des tests par lecture optique à l'aide d'un réflectomètre de type ELREPHO.

On résume ci-après le déroulement desdits tests réalistes. Un certain nombre de taches sont appliquées sur différentes bandes de tissu (coton blanc 100 %, polyester/coton 50/50, ...) que l'on coupe en deux par le milieu. Chaque demi-bande est alors lavée, l'une avec le produit de l'invention à tester, l'autre avec le produit de référence.

40 Après séchage, les demi-bandes sont rapprochées et une évaluation est effectuée par un panel de plusieurs juges.

En ce qui concerne les tests par lecture optique, ils sont mis en oeuvre pour évaluer les performances de lavage sur des tissus témoins (notamment coton) avec salissures artificielles (graisse, sang, cacao, vin, ...) parfaitement homogènes. L'appréciation se fait par lecture optique. Le réflectomètre mesure le pourcentage d'enlèvement des taches par rapport au tissu témoin.

45 On a par ailleurs élaboré des compositions détergentes présentant la composition de la composition ③ ci-dessus, en faisant toutefois varier la nature et la quantité d'intervention (% pondéral dans la composition) du sel (CaCl_2 , MgCl_2 , MgSO_4 , NaCl , Ca formiate).

On a étudié la stabilité dans le temps desdites compositions.

50 Les résultats de cette étude figurent dans le tableau ci-après :

SEL	%	STABILITE		
		Immédiate	Après 1 jour	Après 3 jours
CaCl ₂	0,00	Trouble	Trouble	Trouble
	0,10	Limpide	Limpide	Limpide
	0,30	Limpide	Léger trouble/Précipité	Léger trouble/Précipité
MgCl ₂	0,50	Limpide	Trouble/Précipité	Trouble/Précipité
	0,00	Trouble	Trouble	Trouble
	0,10	Limpide	Limpide	Limpide
MgSO ₄	0,30	Limpide	Léger trouble/Précipité	Léger trouble/Précipité
	0,50	Limpide	Trouble/Précipité	Trouble/Précipité
	0,00	Trouble	Trouble	Trouble
MgSO ₄	0,10	Limpide	Limpide	Limpide
	0,30	Limpide	Léger trouble/Précipité	Léger trouble/Précipité
	0,50	Limpide	Trouble/Précipité	Trouble/Précipité

(suite)

SEL	%	STABILITE		
		Immédiate	Après 1 jour	Après 3 jours
NaCl	0,00	Trouble	Trouble	Trouble
	0,10	Trouble	Limpide	Trouble/Précipité
	0,30	Trouble	Trouble/Précipité	Hétérogène
	0,50	Trouble	Trouble/Précipité	Hétérogène
Ca formiate	0,00	Trouble	Trouble	Trouble
	0,10	Limpide	Limpide	Limpide
	0,30	Trouble	Trouble	Trouble
	0,50	Trouble	Trouble	Trouble

Les résultats donnés dans le tableau montrent que les sels de Ca^{++} et Mg^{++} solubles dans la composition

à 0,10 % en poids apportent, de manière surprenante et indépendamment du contre-ion (minéral ou organique), un effet stabilisant à la composition et empêchent la formation d'un louche ou d'un précipité à une concentration non nulle, mais inférieure à 0,50 % de la composition, soit moins de 0,1 g de sel de métal alcalino-terreux par g de polyphosphonate exprimé en acide actif avec un optimum aux environs de 0,6 g/g de polyphosphonate.

5

Revendications

1. Composition détergente liquide concentrée stable et homogène pour le lavage du linge, à faible teneur en eau, caractérisée en ce qu'elle contient :
 - 10 à 20 % en poids (exprimé en acide actif) d'au moins un agent tensioactif anionique, de préférence 15 à 20 % en poids,
 - 20 à 40 % en poids d'au moins un agent tensioactif non ionique,
 - 30 à 40 % en poids (exprimé en acide actif) d'acides gras saturé(s) et insaturé(s), le(s)dit(s) acide(s) gras insaturé(s) étant présent(s) à raison de 6 à 10 % en poids de la composition totale,
 - 0,5 à 6 % en poids (exprimé en acide actif) d'au moins un agent séquestrant du type polyphosphonate, sous la forme d'un sel :
 - + simple de potassium, d'ammonium, d'une alcanolamine en C₂-C₈ ou d'une alcanéamine en C₂-C₈ ; ou
 - + mixte d'un métal alcalin, d'ammonium, d'une alcanolamine en C₂-C₈ ou d'une alcanéamine en C₂-C₈ d'une part, et d'un métal alcalino-terreux d'autre part ; lesdits agent(s) tensioactif(s) anionique(s) et acides gras ayant été préalablement neutralisés ou étant neutralisés in situ par au moins un agent de neutralisation choisi parmi, les alcanolamines et les alcanéamines, en C₂-C₈.
2. Composition détergente selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'agent séquestrant du type polyphosphonate est choisi parmi les sels de l'acide 1-hydroxy éthane-1,1 diphosphonique (HEDP), l'acide amino tri(méthylène phosphonique) (ATMP), l'acide éthylène diamino tétra(méthylène phosphonique) (EDTMP), l'acide hexaméthylène diamino tétra(méthylène phosphonique) (HMDTMP), l'acide diéthylène triamine penta(méthylène phosphonique) (DTPMP)... et leurs mélanges.
3. Composition détergente selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que l'agent séquestrant est au moins un sel de l'acide 1-hydroxy éthane-1,1 diphosphonique (HEDP), en mélange avec au moins un sel d'un autre acide phosphonique.
4. Composition détergente selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que l'agent séquestrant est un mélange de sels d'acides polyphosphoniques contenant au moins 10 % en poids (exprimé en acide actif) de sel(s) de l'acide 1-hydroxy éthane-1,1 diphosphonique (HEDP).
5. Composition détergente selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le(s) sel(s) mixte(s) de(s) agent(s) séquestrant(s) intervenant est (sont) obtenu(s) par mélange à froid d'au moins un sel d'un métal alcalin, d'ammonium, d'une alcanolamine en C₂-C₈ ou d'une alcanéamine en C₂-C₈, d'acide polyphosphonique avec au moins un sel d'un métal alcalino-terreux.
6. Composition détergente selon la revendication 5, caractérisée en ce qu'on mélange de 0,01 à 0,1 g de sel(s) de métal(aux) alcalino-terreux par g de polyphosphonate(s) (exprimé en acide actif).
7. Composition détergente selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le(s)dit(s) agent(s) tensioactif(s) anionique(s) et acides gras ont été neutralisés par le 2-amino 2-méthyl propan-1-ol (AMP) ou par l'acide éthyl propane diol(AEPD).
8. Composition détergente selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce qu'elle contient 0,2 à 5 % en poids d'enzymes.
9. Composition détergente selon la revendication 8, caractérisée en ce qu'elle contient au moins une protéase, avantageusement en combinaison avec au moins une α -amylase.
10. Composition détergente selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée en ce qu'elle contient un solvant organique choisi parmi l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, le butanol, les glycols, les éthers de glycol, l'alcool benzylique, et leurs mélanges.

11. Composition détergente selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, caractérisée en ce qu'elle contient :

- 0,5 à 5 % en poids d'enzymes protéase,
- 0 à 1 % en poids d'enzymes α -amylase,
- 2 à 20 % en poids de solvant organique, de préférence moins de 15 % en poids.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 92 40 1552

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)
A	FR-A-2 343 805 (PROCTER & GAMBLE) * page 11, ligne 37 - page 16, ligne 39; revendications 1,4,6-8 * ---	1,2,8-11	C11D3/60 //C11D1/83 C11D3/30 C11D3/36
A	FR-A-2 069 073 (UNILEVER) * page 3, ligne 35 - page 6, ligne 3; revendication 1 * ---	1,2,8-11	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 114, no. 8, 25 Février 1991, Columbus, Ohio, US; abstract no. 64809A, page 152 ; * abrégé * & DD-A-280 784 (VEB WASCHMITTELWERK GENTHIN) 18 Juillet 1990 ---	1-4,8-11	
A	SEIFEN, OLE, FETTE, WACHSE. vol. 115, no. 15, 21 Septembre 1989, AUGSBURG DE pages 508 - 511; M. PALADINI ET AL.: 'Einsatz von Phosphonaten in flüssigen Vollwaschmitteln' * le document en entier * ---	1,2,8-11	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
A	US-A-4 507 219 (L.J. HUGHES) * colonne 7, ligne 5 - colonne 9, ligne 25; revendications 1,2,5-9 * ---	1,2,7-11	C11D
A	EP-A-0 231 891 (HENKEL) * revendications 1-3,12 * ---	1	
A	EP-A-0 373 483 (HENKEL) * page 3, ligne 29 - ligne 34; revendications 1,3,7 * -----	1,2	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lien de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 07 SEPTEMBRE 1992	Examineur SERBETSOGLU A.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arriére-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		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	

EPO FORM 1503 03.82 (P0402)