

(1) Numéro de publication : 0 533 552 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt : 92402521.6

(22) Date de dépôt : 15.09.92

(a) Int. CI.⁵: **C10M 133/08,** C10M 173/02, // (C10M173/02, 129:06, 129:16, 129:32, 129:36, 133:08), C10N40:00

(30) Priorité : 16.09.91 FR 9111384

(43) Date de publication de la demande : 24.03.93 Bulletin 93/12

84) Etats contractants désignés : AT BE DE ES IT

① Demandeur : C F P I 28 Boulevard Camélinat, Boîte Postale 75 F-92233 Gennevilliers Cédex (FR)

72 Inventeur : Schapira, Joseph 32, rue Miollis F-75015 Paris (FR) Inventeur: Vincent, Jacques
21, rue de Closeaux
F-78750 Mareil Marly (FR)
Inventeur: Gamet, Jean-Claude
36, rue P.V.Couturier
F-18400 St Florent/Cher (FR)
Inventeur: Geneix, Catherine
89, rue des Alouettes
F-92000 Nanterre (FR)
Inventeur: Caire, Brigitte
4, rue Marcel Bourguignon
F-92700 Colombes (FR)
Inventeur: Boiziau, Christian
24, rue des Berges
F-91650 Breuillet (FR)

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

- Solution lubrifiante et désinfectante pour chaine transporteuse de récipients dans l'industrie agro-alimentaire et procédé pour sa mise en oeuvre.
- (57) Solution lubrifiante et désinfectante pour chaîne transporteuse de récipients dans l'industrie agro-alimentaire, caractérisée par le fait qu'elle comporte une quantité efficace d'au moins une étheramine de formules :

 $R-O-(CH_2)_3-NH_2$ (1)

ou

RO- $(CH_2)_3$ - $NH(CH_2)_3$ - NH_2 (2) dans lesquelles R représente une chaîne alkyle, saturée ou insaturée, ramifiée en C_6 à C_{21} .

L'invention a pour objet une solution lubrifiante et désinfectante pour chaîne transporteuse de récipients dans l'industrie agro-alimentaire.

Elle vise également le procédé pour la mise en oeuvre de cette solution et le concentré à partir duquel elle est préparée.

La solution selon l'invention est plus particulièrement destinée à la lubrification de chaînes transporteuses de bouteilles, ou autres emballages de conditionnement, dans les industries de la boisson, comme par exemple les brasseries, les eaux minérales, les jus de fruits ou le vin.

Dans les industries en question, les bouteilles ou autres contenants sont transportés, avant ou après remplissage, sur des chaînes dont la plupart sont en acier inoxydable. Ces chaînes sont traitées, en continu ou par séquences, par des solutions lubrifiantes.

Ces solutions sont en général obtenues à partir de concentrés, par dilution avec de l'eau jusqu'à de faibles concentrations, de l'ordre de 0,2 à 1% en poids; elles sont appliquées par l'intermédiaire d'un ensemble de buses de pulvérisation sur toutes les chaînes de l'installation.

La lubrification ainsi obtenue permet, dans le cas de convoyage de bouteilles, d'atteindre des cadences importantes sur les installations de conditionnement, à savoir jusqu'à 80 000 bouteilles par heure ou plus.

Certaines des solutions déjà connues sont à base de savons, de potassium ou autres, et sont sensibles à la dureté de l'eau; une quantité insuffisante de séquestrant dans leur solution entraîne une formation de savon de calcium qui finit par obstruer les canalisations amenant la solution de lubrifiant; par conséquent, le savon de calcium formé nuit à la glisse des bouteilles, rendant obligatoires de fréquents nettoyages.

Ce type de solution peut aussi, de par sa nature, devenir sur les chaînes un excellent substrat pour la croissance de bactéries ou autres microorganismes, et on assiste souvent à un développement, entre les maillons et en dessous des chaînes de vases ou "slimes" rendant doublement nécessaires les susdits nettoyages qui ne sont pas toujours faciles à réaliser.

L'évolution vers une meilleure hygiène dans les industries agro-alimentaires et notamment dans le domaine de la boisson a conduit à la mise au point de solutions du genre en question dispensant des fréquents nettoyages et permettant d'empêcher la prolifération de microorganismes.

On peut citer, à cet égard, les demandes de brevet européen EP-A-0 372 628 et EP-A-0 384 282 qui préconisent la mise en oeuvre dans les solutions du genre en question d'alkylamines grasses pour la première et d'amines secondaires et/ou tertiaires pour la seconde.

L'utilisation d'agents tensio-actifs anioniques ou non ioniques a été préconisée dans la demande de brevet européen EP-A- 0 044 458 pour éviter la formation de savon de calcium.

Pour tenir compte des exigences toujours croissantes des utilisateurs, la Société Demanderesse a poursuivi ses recherches en vue de la mise au point d'une solution du genre en question répondant encore mieux que celles qui existent déjà à l'ensemble des desiderata de la pratique selon lesquels les arrêts de la chaîne transporteuse pour des nettoyages doivent être réduits au strict minimum, voire supprimés et la prolifération microbienne doit être totalement contrôlée.

Et elle a eu le mérite de trouver qu'il était possible d'atteindre ce but, c'est-à-dire de réaliser simultanément les opérations de lubrification et de désinfection des chaînes transporteuses, notamment sans phénomènes de bouchage, d'empêcher ainsi le développement de "slimes", de limiter au maximum le nombre d'opérations de nettoyages intermédiaires et d'autoriser de par les performances de glisse obtenues des cadences importantes, dès lors que l'on a recours, dans les solution et procédé du genre en question, à une quantité efficace d'étheramine aliphatique de formules:

$$R-O-(CH_2)_3-NH_2$$
 (1)

ou

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

$$RO-(CH_2)_3-NH(CH_2)_3-NH_2$$
 (2)

dans lesquelles R représente une chaîne alkyle, saturée ou insaturée, ramifiée en C₆ à C₂₁.

Par conséquent, la solution lubrifiante et désinfectante conforme à l'invention est caractérisée par le fait qu'elle comporte une quantité efficace d'au moins une étheramine de formules:

$$R-O-(CH_2)_3-NH_2$$
 (1)

ou

$$RO-(CH_2)_3-NH(CH_2)_3-NH_2$$
 (2)

dans lesquelles R représente une chaîne alkyle, saturée ou insaturée, ramifiée en C₆ à C₂₁.

Le procédé de lubrification et de désinfection pour chaîne transporteuse de récipients dans l'industrie agroalimentaire est caractérisé par le fait que l'on applique, sur une chaîne transporteuse dans l'industrie agroalimentaire, une solution lubrifiante et désinfectante conforme à l'invention comportant une quantité efficace d'au moins une étheramine de formules:

$$R-O-(CH_2)_3-NH_2$$
 (1)

ou

$RO-(CH_2)_3-NH(CH_2)_3-NH_2$ (2)

dans lesquelles R représente une chaîne alkyle, saturée ou insaturée, ramifiée en C₆ à C₂₁.

Selon un mode de réalisation avantageux de la solution conforme à l'invention, l'étheramine de formule (1) ou (2), en vue d'améliorer sa solubilité dans l'eau ainsi que ses propriétés lubrifiantes et désinfectantes, est neutralisée en totalité ou partiellement jusqu'à un pH de 5 à 9, de préférence de 6 à 8, à l'aide d'un acide organique choisi dans le groupe comprenant les acides acétique, hydroxyacétique, gluconique, lactique, benzoïque, les acides gras en C_8 à C_{20} , tels que l'acide gras de coprah ou l'acide oléique, ou à l'aide d'un acide minéral choisi dans le groupe comprenant les acides phosphorique et chlorhydrique; de préférence, la neutralisation est réalisée à l'aide de l'acide acétique ou de l'acide gluconique.

Selon un autre mode de réalisation avantageux, la solution conforme à l'invention comprend un agent tensioactif, de préférence non ionique, choisi parmi les produits non ou peu moussants.

Un tel agent permet d'améliorer l'efficacité nettoyante de la solution en même temps qu'il en facilite la formulation.

Selon un autre mode de réalisation avantageux, la solution conforme à l'invention comprend, pour faciliter la formulation mais également pour améliorer le comportement au vieillissement, un solvant hydrosoluble choisi parmi les alcools à chaîne courte en C_1 à C_8 et, de préférence, en C_2 ou C_3 , notamment l'éthanol, le n-propanol ou l'isopropanol et les éthers de glycols du groupe comprenant les éthers méthylique, éthylique, butylique ou phénylique du propylène- ou du dipropylène- ou du tripropylène-glycol, ainsi que les mêmes éthers de l'éthylène- ou du diéthylèneglycol, notamment ceux connus sous les marques de fabrique NAPSOL (BP Chemicals) et DOWANOL (Dow Chemical).

Selon un autre mode de réalisation avantageux, la solution conforme à l'invention comporte des additifs désinfectants actifs à l'égard de souches bactériennes particulières, des agents modifiant la viscosité de la solution et des colorants.

Selon un autre mode de réalisation avantageux, la solution conforme à l'invention, préparée à une concentration de 0,2 à 1% en volume, contient au moins une étheramine de formule (1) et/ou (2) ainsi qu'éventuellement un agent tensio-actif et un solvant hydrosoluble.

La solution conforme à l'invention peut être commercialisée sous la forme d'un concentré caractérisé par le fait qu'il est constitué comme suit:

- étheramine: 5 à 20% en poids, de préférence de 10 à 17%,
- agent tensio-actif peu moussant: 2 à 10% en poids,
- solvant de type alcool ou éther de glycol: 2 à 10% en poids,
- eau q.s.p. 100%.

Le susdit concentré conduit à la susdite solution prête à l'emploi par dilution avec les quantités appropriées d'eau.

Pour cette dilution, on peut avoir recours aussi bien à une eau adoucie (0 à 10°TH) qu'à une eau dure de 30°TH par exemple.

Dans ce qui suit, on montre l'intérêt de la solution conforme à l'invention du point de vue de ses qualités bactéricides et levuricides, du point de vue de l'absence de dépôts lors du fonctionnement, du point de vue de la qualité de la "glisse" obtenue sur chaîne transporteuse et du point de vue de la diminution de la DCO (à savoir la "demande chimique en oxygène") obtenue par rapport aux solutions classiques à base de savon.

1. Efficacité bactéricide et levuricide

Cette efficacité a été démontrée en utilisant, pour la solution conforme à l'invention, des étheramines de marque commerciale TOMAH (Société EXXON CHEMICAL).

Dans le tableau I ci-après, on a indiqué la constitution de quatre (A, B, C, D) solutions conformes à l'invention, leur pH et leur efficacité bactéricide en eau déminéralisée en comparaison avec celle de deux compositions de l'art antérieur (Réf. 1 et Réf. 2).

50

10

20

25

30

35

40

TABLEAU I

В

10

3,7

8

6.0

0.25%

C

10

3,1

8

qsp 100

6,0

0,1%

A

10

4,8

8

6.0

0.5%

Réf. 1

D

10

5,7

8

6,0

0,5%

8.9

> 5%

Réf. 2

8,7

> 5%

5

10

Isohexyloxypropylamine (TOMAH PA 10)

Isodécyloxypropylamine

(TOMAH PA 14)

(TOMAH PA 17)

(TOMAH DA 14)

Acide acétique à 80%

Isotridécyloxypropylamine

Isodécyloxypropyldiaminopropane

n butyléther de l'éthylèneglycol

Efficacité sur levure type Saccharomyces Cerevisiae

(selon norme AFNOR NF T72 200)

en eau déminéralisée

15

20

25

Eau

pH tel quel

30

35

Réf. 1 = lubrifiant de chaîne commercial classique (basé sur 16% de savon)

45

L'efficacité bactéricide a été confirmée en présence d'eau dure pour quatre autres solutions conformes à l'invention (E, F, G, M) et les résultats sont réunis dans le tableau II ci-après.

50

TABLEAU II

		E	F	G	н
5	Isotridécyloxypropylamine (TOMAH PA 17)	10	10	10	15
	Acide acétique à 80%	2,6	3,2	3,1	4,6
	Ether n butylique de l'éthylèneglycol	5	5	5	5
10	Alcool tridécylique 10 OE (LAUROXAL 10 de Witco Chemical)	4	-	-	4
10	Alcool laurique 20 OE (REMCOPAL 20 de Gerland)	-	-	4	-
	Eau	-	-	qsp 100	-
15	pH tel que	8,0	6,0	6,0	6,0
	Efficacité sur E. Coli en eau dure à 30°TH (norme AFNOR NF T72 171)	0,25%	0,25%	0,25%	< 0,1%

2. Efficacité du point de vue de l'absence de dépôts

25

40

50

55

L'avantage des solutions conformes à l'invention par rapport aux solutions de l'art antérieur, par exemple à base d'amines grasses (brevets EP-A-0 372 628 et US-A-4 839 067) est montré par un test selon lequel on observe le comportement des solutions à 0,6% en volume (d'une part, selon l'art antérieur et d'autre part, selon l'invention) dans une eau déminéralisée ajustée à 500 ppm en ions sulfate (il est rappelé que les eaux industrielles contiennent en général entre 50 et 150 ppm d'ions sulfate).

Les résultats sont réunis dans le tableau III ci-après.

TABLEAU III

30	Solution selon l'art antérieur à base d'amine grasse (type oleylamine ou oleyl propylène diamine)	. Solution très trouble après 24 heures
		. Dépôt important après 7 jours.
35	Solution conforme à l'invention, l'amine grasse étant remplacée par une étheramine TOMAH	. Solution trouble après 24 heures
		. Trouble mais sans dépôt arès 7 jours

Il s'ensuit de ce résultat que le bouchage de buses peut être évité grâce à l'utilisation des solutions conformes à l'invention.

3. Efficacité du point de vue de la "glisse"

La "glisse" apportée par les solutions lubrifiantes a été mesurée sur une chaîne pilote en acier inoxydable avançant à une cadence de 0,33 m/s et à l'aide de laquelle on évalue la résistance au glissement exprimée par un indice I, d'un train de six bouteilles (bouteilles en verre d'un litre remplies d'eau).

Les six bouteilles dont le comportement est examiné sont attachées les unes aux autres par un filin relié à un dynamomètre, lui-même connecté à une table traçante et à un capteur digital, par exemple de la marque SEDEME.

L'indice I est un nombre sans unité et qui n'a de signification que par comparaison avec la lubrification avec de l'eau seule.

L'indice est égal à zéro lorsqu'aucune traction ne s'exerce sur le dynamomètre; à ce moment, le capteur est réglé à la valeur zéro.

Ensuite, un essai est réalisé en lubrifiant la chaîne avec de l'eau à 30°TH; dans ces conditions, le capteur indique une valeur I égale à 5,5.

On a constaté, par ailleurs, que l'intervalle entre I = 0 et I = 5,5 correspondait à toute l'échelle du papier de la table traçante et on s'est assuré, lors des différents essais effectués avec les solutions à tester que les valeurs relevées dans ces essais sur le papier sont bien proportionnelles aux indications numériques fournies

par le capteur.

Plus l'indice mesuré est faible, plus les forces de frottement diminuent et meilleure est la glisse.

Le test a été effectué sur, d'une part, une solution selon l'art antérieur (Réf. 3) et, d'autre part, sur les solutions conformes à l'invention identifiées plus haut, à savoir C, D, F, G et H, la solution Réf. 3 et les solutions conformes à l'invention étant à la concentration de 0,6% dans l'eau.

Les résultats sont réunis dans le tableau IV ci-après.

TABLEAU IV

	Colutions tostées	Indian I
10	Solutions testées	Indice I
	Réf. 3 (formule commerciale classique à environ 16% de savon)	1,45
15	С	1,45
	D	1,45
	F	1,50
	G	1,30
	н	1,50
20	sans solution lubrifiante (eau seule)	5,50

De ce tableau, il résulte que les compositions conformes à l'invention ont des performances équivalentes à celles des solutions connues à base de savon.

4. Efficacité du point de vue de la DCO obtenue

On a déterminé la DCO exprimée en mg d'oxygène par litre pour deux solutions à 1% en poids dans l'eau, obtenues à partir d'un concentré conforme à l'invention, d'une part, et d'un concentré selon l'art antérieur à base de savon, d'autre part.

Les résultats obtenus à l'aide du test conforme à la norme AFNOR NF T 90-101 sont réunies dans le tableau V.

TABLEAU V

Solution lubrifiante selon l'art antérieur à 16% de savon environ	environ 8500
Solution lubrifiante conforme à l'invention à base d'étheramine	3 à 5000 selon les solutions

Ces résultats montrent l'avantage des solutions conformes à l'invention par rapport aux solutions selon l'art antérieur, avantage important dans le cadre de l'amélioration du comportement des produits vis-à-vis de l'environnement.

Revendications

1. Solution lubrifiante et désinfectante pour chaîne transporteuse de récipients dans l'industrie agroalimentaire, caractérisée par le fait qu'elle comporte une quantité efficace d'au moins une étheramine de formules:

$$R-O-(CH_2)_3-NH_2$$
 (1)

50 ou

25

30

35

40

45

55

$$RO-(CH_2)_3-NH(CH_2)_3-NH_2$$
 (2)

dans lesquelles R représente une chaîne alkyle, saturée ou insaturée, ramifiée en C6 à C21.

2. Procédé de lubrification et de désinfection pour chaîne transporteuse de récipients dans l'industrie agroalimentaire, caractérisé par le fait que l'on applique, sur une chaîne transporteuse dans l'industrie agroalimentaire, une solution lubrifiante et désinfectante comportant une quantité efficace d'au moins une étheramine de formules:

$$R-O-(CH_2)_3-NH_2$$
 (1)

ou

$RO-(CH_2)_3-NH(CH_2)_3-NH_2$ (2)

dans lesquelles R représente une chaîne alkyle, saturée ou insaturée, ramifiée en C₆ à C₂₁.

- Solution lubrifiante et désinfectante selon la revendication 1, caractérisée par le fait que l'étheramine est neutralisée en totalité ou partiellement jusqu'à un pH de 5 à 9, de préférence de 6 à 8, ou bien à l'aide d'un acide organique choisi dans le groupe comprenant les acides acétique, hydroxyacétique, gluconique, lactique, benzoique, les acides gras en C₈ à C₂₀, tels que l'acide gras de coprah ou l'acide oléique, ou bien à l'aide d'un acide minéral choisi dans le groupe comprenant les acides phosphorique et chlor hydrique.
 - 4. Solution lubrifiante et désinfectante selon la revendication 1, caractérisée par le fait que l'étheramine est neutralisée à l'aide de l'acide acétique ou de l'acide gluconique.
- 5. Solution lubrifiante et désinfectante selon la revendication 1, caractérisée par le fait qu'elle comprend un agent tensio-actif, de préférence non ionique, choisi parmi les produits non ou peu moussants.
 - 6. Composition lubrifiante et désinfectante selon la revendication 1, caractérisée par le fait qu'elle comprend un solvant hydrosoluble choisi parmi, d'une part, les alcools à chaîne courte en C₁ à C₈ et, de préférence, en C₂ ou C₃, du groupe comprenant l'éthanol, le n-propanol ou l'isopropanol et, d'autre part, les éthers de glycols du groupe comprenant les éthers méthylique, éthylique, butylique ou phénylique du propylène-ou du dipropylène- ou du tripropylène-glycol, ainsi que les mêmes éthers de l'éthylène- ou du diéthylèneglycol, de même que ceux connus sous les marques de fabrique NAPSOL (BP Chemicals) et DOWANOL (Dow Chemical).
- 7. Solution lubrifiante et désinfectante selon l'une des revendications 1 et 3 à 6, caractérisée par le fait qu'elle est préparée à une concentration de 0,2 à 1% en volume et qu'elle contient au moins une étheramine de formule (1) et/ou (2) ainsi qu'éventuellement un agent tensio-actif et un solvant hydrosoluble.
- 8. Concentré propre à fournir, par dilution avec une quantité appropriée d'eau, la solution lubrifiante et désinfectante selon la revendication 7, caractérisé par le fait qu'il est constitué comme suit:
 - étheramine: 5 à 20% en poids, de préférence de 10 à 17%,
 - agent tensio-actif peu moussant: 2 à 10% en poids,
 - solvant de type alcool ou éther de glycol: 2 à 10% en poids,
 - eau q.s.p. 100%.

35

20

40

45

50



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 92 40 2521

atégorie	Citation du document avec des parties p	indication, en cas de besoin,	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
A	•	E LUBRIZOL CORPORATION) - ligne 11 * - ligne 37 * - ligne 19 *	1	C10M133/08 C10M173/02 //(C10M173/02, 129:06,129:16, 129:32,129:36,
A	US-A-4 495 076 (S. * colonne 1, ligne 12 *	CHIBNIK) 58 - colonne 2, ligne	1	133:08) (C10N40:00)
D,A	EP-A-0 372 628 (AK * page 2, ligne 3 * page 4, ligne 14	- ligne 5 *	1-8	
D,A	EP-A-O 384 282 (HE KOMMANDITGESELLSCH * page 4, ligne 13 * page 5, ligne 56		1-8	
				DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
				C10M C11D
Le pi	résent rapport a été établi pour t	outes les revendications		
	Lien de la recherche	Date d'achèvement de la recherche		Examinateur
1	LA HAYE	30 NOVEMBRE 1992		HILGENGA K.J.
X : par Y : par aut A : arr	CATEGORIE DES DOCUMENTS rticulièrement pertinent à lui seul rticulièrement pertinent en combinai tre document de la même catégorie ière-plan technologique raigation non-écrite	E : document de bi date de dépôt c son avec un D : cité dans la de L : cité pour d'auti	revet antérieur, ma ou après cette date mande res raisons	invention is publié à la