



⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑳ Numéro de dépôt : **94401434.9**

⑤① Int. Cl.⁶ : **C11D 3/37, C11D 3/08,
C11D 3/10**

㉔ Date de dépôt : **24.06.94**

③① Priorité : **08.07.93 FR 9308385**

④③ Date de publication de la demande :
11.01.95 Bulletin 95/02

⑥④ Etats contractants désignés :
BE DE DK ES FR GB IT NL SE

⑦① Demandeur : **RHONE-POULENC CHIMIE**
25, Quai Paul Doumer
F-92408 Courbevoie Cédex (FR)

⑦② Inventeur : **Guerin, Gilles**
17 Avenue Edouard Detaille
F-95600 Eaubonne (FR)
Inventeur : **Ponce, Arnaud**
13, rue des Noyers
F-93300 Aubervilliers (FR)

⑦④ Mandataire : **Fabre, Madeleine-France et al**
RHONE-POULENC CHIMIE,
Direction de la Propriété Industrielle,
25 Quai Paul Doumer
F-92408 Courbevoie Cédex (FR)

⑤④ **Préformulation pour composition détergente à base polyimide et d'un silicate.**

⑤⑦ La présente invention a pour objet une préformulation "builder" ou "cobuilder" pour composition détergente, contenant au moins un polymère polyimide en mélange avec au moins un silicate et susceptible de générer au moins une espèce polypeptidique hydrosoluble biodégradable lorsqu'elle entre en contact avec un milieu aqueux de pH non alcalin.

La présente invention concerne également les applications de cette préformulation dans le domaine de la détergence.

La présente invention concerne une préformulation "builder ou "cobuilder" biodégradable pour composition détergente, à base d'un mélange polyimide et silicate.

On entend par "builder" ou "cobuilder" tout constituant qui améliore les performances des agents de surface d'une composition détergente.

5 D'une manière générale un "builder" ou "cobuilder" peut agir de multiples façons au sein du milieu lessiviel. Il peut :

- assurer l'enlèvement des ions indésirables, notamment alcalino-terreux (calcium, magnésium), par séquestration ou précipitation, pour prévenir la précipitation des tensio-actifs anioniques,
- apporter une réserve d'alcalinité et de force ionique,
- 10 - maintenir en suspension les salissures extraites,
- empêcher les incrustations minérales du linge observées en cours de lavage.

Pendant très longtemps, les tripolyphosphates ont été les builders les plus fréquemment utilisés dans les compositions détergentes et les produits de lavage. Cependant, ils sont en partie responsables de l'eutrophication des lacs et des eaux à écoulement lent lorsqu'ils ne sont pas suffisamment éliminés par les stations d'épuration des eaux ; aussi cherche-t-on à les remplacer partiellement ou totalement.

15 Les zéolithes seules ne peuvent remplacer les tripolyphosphates; elles doivent être renforcées dans leur action par d'autres additifs.

Des copolymères d'acide acrylique et d'anhydride maléique (ou leurs sels alcalins ou d'ammonium) ont été proposés (EP 25.551) comme inhibiteurs d'incrustation. Ils présentent toutefois l'inconvénient de ne pas être biodégradables en milieu naturel.

20 Pour répondre à des impératifs de biodégradabilité, il a été proposé d'employer à titre d'agent "builder" ou "cobuilder" pour composition détergente une nouvelle gamme de composés, des polymères peptidiques et plus précisément des polymères ou copolymères d'acides aminés.

En particulier, les polyaspartates et polyglutamates de sodium, intéressants pour leur biodégradabilité élevée, témoignent d'une bonne activité builder ou co-builder (US 4 428 749). Il a été démontré que c'est la forme chargée négativement de ces composés qui est la forme active dans la formulation détergente.

25 Toutefois, l'incorporation de ces composés sous leur forme native dans des compositions détergentes ne s'avère pas satisfaisante. Au terme d'un stockage prolongé, les composés subissent des agressions chimiques au contact des autres constituants de la formulation lessiviel, comme les agents oxydants et basiques, avec pour conséquence finale leur dégradation.

30 Plus récemment, il a été proposé la mise en oeuvre d'un précurseur de ce nouveau type d'agent "builder", à savoir leur produit de polycondensation (EP 511 037). Contrairement aux dérivés acides, les polyimides présentent l'avantage d'être stables en formulations détergentes pour des durées prolongées.

35 Malheureusement, ces composés ne s'avèrent pas complètement satisfaisants sur un plan écologique, puisqu'en soit ils ne sont pas eux-mêmes biodégradables. En milieu détergent, c'est-à-dire en milieu aqueux alcalin, ils conduisent à une espèce biodégradable mais, en milieu neutre, ils demeurent sous une forme non hydrosoluble et donc non biodégradable.

La présente invention a précisément pour objet d'optimiser le caractère biodégradable de ce type de composé.

40 Plus précisément, il a été mis au point selon l'invention une formulation particulière de celui-ci, telle que celui-ci satisfasse simultanément aux deux impératifs suivants : il demeure stable au sein de la formulation lessiviel et en milieu humide il conduit dès sa mise en contact avec un milieu aqueux de pH non alcalin à au moins une espèce hydrosoluble biodégradable et douée bien entendu d'une activité au sein de la formulation détergente. L'optimisation du caractère biodégradable n'est pas acquise aux dépens de la stabilité en formulation détergente ni de la génération subséquente de l'espèce active.

45 Par pH non alcalin, on entend désigner dans le cadre de la présente invention, un pH défavorable à l'hydrolyse du polyimide en ses sels hydrosolubles. Sont notamment couverts par cette définition les pH des milieux aqueux naturels, type eaux de rivière qui possèdent des valeurs proches de la neutralité.

50 Plus particulièrement, la présente invention a pour objet une préformulation "builder" ou "cobuilder" pour composition détergente caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un polyimide en mélange avec au moins un silicate et en ce qu'elle est susceptible de générer au moins une espèce polypeptidique hydrosoluble biodégradable lorsqu'elle entre en contact avec un milieu aqueux de pH non alcalin.

De manière inattendue, il a été mis en évidence que l'apport d'un silicate à un polyimide et plus précisément leur mélange intime conduit à une préformulation de comportement avantageux sur le plan de la biodégradabilité. Ce mélange des deux composants se présente sous une forme pulvérulente, notamment sous forme de cogranulés.

55 Son comportement peut s'expliquer comme suit : lorsque cette préformulation spécifique de polymère polyimide entre en contact avec un taux d'humidité important, voire rencontre un milieu aqueux non alcalin, on as-

siste localement au niveau des grains à un abaissement du pH qui induit la formation, à la surface du mélange et plus particulièrement à la surface des cogranulés, d'une couche de silice ; avantageusement, cette couche de silice en se constituant vient préserver le coeur des cogranulés contenant du polyimide et du silicate n'ayant pas réagi ; de cette manière, grâce à cette "coquille" de silice, on se réserve au niveau des polyimides une

5 alcalinité suffisante, générée par les silicates, pour rendre possible l'hydrolyse partielle ou totale dudit polyimide en son ou ses sels hydrosolubles de polyaminoacides non contaminants pour l'environnement.

Ce résultat intéressant est d'autant plus surprenant que l'on aurait pu le croire irréalisable. En effet, il eut été possible que le polymère polyimide conduise de suite en ses sels hydrosolubles lors de son mélange intime avec le silicate, et plus particulièrement lorsque ce dernier se présente sous la forme d'une dispersion aqueuse

10 concentrée. Dans cette hypothèse on se retrouvait avec une formulation détergente incluant directement les sels hydrosolubles de polyimide avec les problèmes inhérents de stabilité discutés ci-dessus. Or, de manière inattendue, il n'en est rien. On obtient à l'issue du mélange intime des deux composants, une pâte qui, séchée, conduit à une poudre dans laquelle le polyimide est présent sous sa forme d'origine.

La présente invention a donc pour objet principal une préformulation "builder" ou "cobuilder" pour composition détergente incorporant, en mélange intime avec au moins un polyimide, au moins un silicate et ceci dans des proportions variées. C'est ainsi que dans la préformulation revendiquée le rapport pondéral polyimide/

15 silicate peut varier entre 99/1 et 1/99.

Selon un mode de réalisation préférentiel de la présente invention, le silicate est introduit en mélange avec le polyimide au moins en une quantité suffisante pour conduire, en milieu aqueux non alcalin, à l'hydrolyse

20 totale dudit polyimide en son ou ses sels hydrosolubles de son ou ses sels polyaminoacides correspondants.

D'une manière préférentielle, le rapport pondéral polyimide/ silicate peut varier entre 10/90 et 55/45, et tout particulièrement entre 40/60 et 55/45.

Par polymère polyimide, on entend désigner selon l'invention un biopolymère polyimide dont la densité de charge COO^- est susceptible de s'accroître dans le bain lessiviel.

A titre d'exemple de biopolymères polyimides pouvant être mis en oeuvre, on peut citer les polyimides dérivés de la polycondensation d'aminodiacides, notamment de l'acide aspartique ou glutamique ou des précurseurs desdits aminodiacides ; ces polymères se dissolvent dans l'eau à pH basique avec formation de fonctions COO^- libres.

Ces polymères peuvent être aussi bien des homopolymères dérivés de l'acide aspartique ou glutamique, que des copolymères dérivés de l'acide aspartique et de l'acide glutamique en proportions quelconques, ou des copolymères dérivés de l'acide aspartique et/ou glutamique et d'acides aminés autres (par exemple jusqu'à 15% en poids, de préférence moins de 5% en poids, d'acides aminés autres).

Parmi les aminoacides copolymérisables, on peut citer la glycine, l'alanine, la valine, la leucine, l'isoleucine, la phénylalanine, la méthionine, la tryptophane, l'histidine, la proline, la lysine, l'arginine, la serine, la

35 thréonine, la cystéine...

Lesdits biopolymères polyimides peuvent présenter une masse moléculaire moyenne en poids de l'ordre de 2000 à 10^7 et généralement de l'ordre de 3.500 à 60.000.

Ceux-ci, notamment les polyimides dérivés de l'acide aspartique ou glutamiques, peuvent être préparés par thermocondensation du ou desdits aminoacides en milieu sensiblement anhydre, comme décrit dans

40 J.A.C.S., 80, 3361 (1958), J.Med.Chem. 16, 893 (1973), Polymer 23, 1237 (1982) ou dans le brevet américain n°3.052.655.

Lesdits polyimides présentent de préférence une densité de charge COO^- nulle ; ils peuvent toutefois être partiellement hydrolysés (par ouverture de quelques cycles imides avec formation de carboxylates alcalins ou d'ammonium).

En ce qui concerne les silicates de métaux alcalins, sont utilisables de manière générale ceux déjà employés à titre d'adjuvants en formulation détergente.

Toutefois, les silicates les plus avantageux dans cette application sont ceux présentant un rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ compris entre 1,6 et 3,5. Ils sont commercialisés soit sous forme de solutions concentrées à 30-60% en poids environ d'extrait sec, soit sous forme de silicate en poudre atomisée et éventuellement compactée.

50 De préférence, ledit silicate présente un rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ de l'ordre de 1,6 à 3,5 et plus particulièrement de l'ordre de 1,8 à 2,6.

Ledit silicate peut être mélangé avec le polymère polyimide sous une forme quelconque, structurée (poudre, granulés...) ou non.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, il s'agit d'une solution aqueuse à environ 30-60%, de préférence environ 35-60% en poids d'extrait sec d'un silicate d'un métal alcalin, notamment de rapport $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ de l'ordre de 1,6 à 3,5, de préférence de l'ordre de 1,8 à 2,6, avec préférentiellement M représentant un atome de sodium.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la préformulation revendiquée peut contenir outre le polyimide et le silicate, un carbonate de métal alcalin. La présence d'un carbonate au sein de la préformulation est particulièrement avantageuse sur le plan de la stabilité à l'humidité.

La teneur en ladite préformulation en carbonate varie en fonction de la teneur en silicate. Les pourcentages en carbonates présentés ci-après seront toujours exprimés par rapport au poids total en carbonates et silicates.

De préférence, la teneur en carbonates varie entre 20 % et 75 %, exprimée par rapport au poids total en silicates et carbonates.

A titre de préformulation conforme à la présente invention, on peut en particulier mentionner celles présentant les caractéristiques suivantes :

- une teneur en polymère polyimide de l'ordre de 5% à 35 % en poids de préformulation
- une teneur en silicate de l'ordre de 40 à 60 % en poids en poids de préformulation
- une teneur en eau de l'ordre de 10 à 30 % en poids en poids de préformulation
- et le cas échéant une teneur en carbonate de l'ordre de 20 à 30 % en poids telle que définie ci-dessus.

A titre de préformulation préférée, on peut plus particulièrement mentionner celle définie comme suit :

- une teneur en polymère polyimide de l'ordre de 35 % en poids,
- une teneur en silicate de l'ordre de 45 % en poids,
- une teneur en eau de l'ordre de 20 % en poids,
- et le cas échéant une teneur en carbonate de l'ordre de 20 à 30 % en poids telle que définie ci-dessus.

Ledit mélange polyimide/silicate avec le cas échéant du carbonate peut être préparé (par adsorption et/ou absorption) par mise en contact d'une solution aqueuse concentrée d'un silicate de métal alcalin de rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ de l'ordre de 1,6 à 3,5, de préférence de l'ordre de 1,8 à 2,6, et présentant un extrait sec de l'ordre de 30 à 60 %, de préférence de l'ordre de 35 à 60 %, avec ledit polymère polyimide.

L'opération de mise en contact peut être réalisée par simple addition, ou encore par pulvérisation, de ladite solution concentrée de silicate sur le polyimide dans tout mélangeur connu à fort cisaillement notamment du type LODIGE®, ou dans les outils de granulation (tambour, assiette...), à une température de l'ordre de 20 °C.

Les particules du mélange obtenu peuvent être broyées, si désiré, de manière à obtenir un diamètre moyen de l'ordre de 200 à 800 micromètres.

Les cogranulés densifiés sont alors séchés par tout moyen connu. Une méthode particulièrement performante est le séchage en lit fluidisé à l'aide d'un courant d'air à une température de l'ordre de 40 à 150°C, de préférence de 40 à 100°C. Cette opération est réalisée pendant une durée fonction de la température de l'air, de la teneur en eau des cogranulés à la sortie du dispositif de granulation et de celle désirée des cogranulés séchés, ainsi que des conditions de fluidisation ; l'homme de métier sait adapter ces différentes conditions au produit recherché.

La présente invention couvre l'emploi de la préformulation pour composition détergente revendiquée dans des compositions détergentes en toutes proportions. Ces dernières varient en effet largement selon la spécificité des formulations détergentes l'incorporant.

Par composition détergente on entend désigner de manière générale toute formulation lessivienne, poudre ou liquide, destinée à un emploi tant en machine à laver le linge, lave-vaisselle que pour les nettoyages ménagers en général.

Dans le cas particulier des compositions pour lave-linge, les quantités mises en oeuvre peuvent être de l'ordre de 1 à 60 %, et de préférence de l'ordre de 3 à 40 % du poids desdites compositions (ces quantités sont exprimées en poids de préformulation par rapport au poids de la composition détergente). Toutefois ces valeurs ne sont fournies qu'à titre indicatif dans le cadre de la présente invention et ne sont aucunement limitatives.

A coté de la préformulation faisant l'objet de l'invention, est présent dans la composition lessivienne au moins un agent tensio-actif en quantité pouvant aller de 8 à 20%, de préférence de l'ordre de 10 à 15 % du poids de ladite composition.

Parmi ces agents tensio-actifs on peut citer :

- les agents tensio-actifs anioniques du type savons de métaux alcalins (sels alcalins d'acides gras en $\text{C}_8\text{-C}_{24}$), sulfonates alcalins (alcoylbenzène sulfonate en $\text{C}_8\text{-C}_{13}$, alcoylsulfonates en $\text{C}_{12}\text{-C}_{16}$), alcools gras en $\text{C}_6\text{-C}_{16}$ oxyéthylénés et sulfatés, alkylphénols en $\text{C}_8\text{-C}_{13}$ oxyéthylénés et sulfatés, les sulfosuccinates alcalins (alcoylsulfosuccinates en $\text{C}_{12}\text{-C}_{16}$)...
- les agents tensio-actifs non ioniques du type alcoylphénols en $\text{C}_6\text{-C}_{12}$, polyoxyéthylénés, alcools aliphatiques en $\text{C}_8\text{-C}_{22}$ oxyéthylénés, les copolymères bloc oxyde d'éthylène - oxyde de propylène, les amides carboxyliques éventuellement polyoxyéthylénés,
- les agents tensio-actifs amphotères du type alcoyldiméthylbétaines,
- les agents tensio-actifs cationiques du type chlorures ou bromures d'alkyltriméthylammonium, d'alkyl-

diméthyléthylammonium.

Divers constituants peuvent en outre être présents dans la composition lessivienne tels que :

- des agents "builders" annexes du type :

- 5 . phosphates à raison de moins de 25 % du poids total de composition détergente,
- . zéolithes jusqu'à environ 40 % du poids total de composition détergente,
- . carbonate de sodium jusqu'à environ 80 % du poids total de composition détergente,
- . acide nitriloacétique jusqu'à environ 10 % du poids total de composition détergente,
- . acide citrique, acide tartrique jusqu'à environ 20 % du poids total de composition détergente, la quan-
10 tité totale d'agents "builders" correspondant à environ 0,2 à 80 %, de préférence de 20 à 45 % du
 poids total de ladite composition détergente,
- des agents de blanchiment du type perborates, percarbonates, chloroisocyanurates, N, N, N',N'-tétra-
 acétyléthylènediamine (TAED) jusqu'à environ 30 % du poids total de ladite composition détergente,
- des agents anti-redéposition du type carboxyméthylcellulose, méthylcellulose en quantités pouvant aller
 jusqu'à environ 5 % du poids total de ladite composition détergente,
- 15 - des agents anti-incrustation du type copolymères d'acide acrylique et d'anhydride maléïque en quan-
 tités pouvant aller jusqu'à 10 % environ du poids total de ladite composition détergente.
- des charges du type sulfate de sodium pour les détergents en poudre en quantité pouvant aller jusqu'à
 50 % du poids total de ladite composition détergente.

20 Les exemples suivants sont donnés à titre indicatif et ne peuvent être considérés comme une limite du
 domaine et de l'esprit de l'invention.

EXEMPLE 1

Synthèse d'un polysuccinimide (PSI) dérivé de l'acide aspartique

25 L'appareillage est un séchoir PARMILLEUX® constitué de deux cuves reliées par un tube. La première
 est dans un four à circulation d'air, elle possède une arrivée d'argon. La deuxième est reliée à une pompe à
 vide.

30 On introduit 75 Kg d'acide L aspartique dans la première cuve. On crée une légère dépression sous cir-
 culation d'argon dans le séchoir et l'on chauffe le milieu réactionnel à 190/230°C pendant 25 h 30.

 Après refroidissement on récupère 54 Kg de polysuccinimide de masse moléculaire (déterminée par GPC)
 Mw = 5290 avec un indice de polydispersité Ip = 1,63. Il reste 0,34 % d'eau (KARL FISCHER) dans le produit.

EXEMPLE 2 :

35 Préparation d'une préformulation "builder" A selon l'invention.

40 Une première préformulation "builder" A, selon l'invention, a été réalisée avec 150 g de PSI de l'exemple
 1 et 320 g de solution de silicate de rapport 2 à 58 % d'extrait sec, soit un excès de silicate. Malaxé dans un
 broyeur HENRY®, à température ambiante, le mélange poudre + liquide devient très vite une pâte puis passe
 par une étape liquide avant de donner une poudre collante. Cette poudre est alors passée dans une extrudeuse
 haute pression. Les cogranulés obtenus sont séchés au lit fluidisé. La composition des cogranulés déterminée
 par calcination à 950°C durant 3 h, est de 44 % en silicate, 35 % en PSI et 21 % d'eau.

EXEMPLE 3 :

45 Préparation d'une préformulation "builder" B selon l'invention.

50 Une seconde préformulation "builder" B a été préparée, selon le mode opératoire décrit en exemple 2, à
 partir de 50 g de PSI de l'exemple 1 et de 114,8 g de solution de silicate de rapport 2 à 54 % d'extrait sec, soit
 un excès de silicate. La poudre, obtenue à l'issue de la réaction, est séchée une nuit à l'air puis broyée dans
 un broyeur HENRY®. Après tamisage on récupère la coupe entre 800 et 200µm. La composition des cogra-
 nulés déterminée par calcination est de : 34 % de PSI ; 43 % de silicate sec ; 23 % d'eau. L'analyse chimique
 du carbone total et de la silice donne : 35 % de PSI ; 41 % de silicate sec ; 24 % d'eau.

55

EXEMPLE 4 :Préparation d'une préformulation "builder" C selon l'invention.

- 5 Une troisième préformulation "builder" C a été préparée avec 105 g de carbonate de sodium, 233,5 g de solution de silicate de sodium à 45% d'extrait sec et 290 g de PSI de l'exemple 1. Le carbonate et le PSI sont agités durant 5 minutes dans un mélangeur LODIGE®. On ajoute par petits filets le silicate et l'on continue à mélanger jusqu'à l'obtention d'une poudre humide et homogène. Le produit est séché au lit fluide à froid d'abord puis à 60/70°C. Le rapport carbonates/carbonates + silicates est de 1/2.
- 10 Les performances lessiviellles des préformulations préparées selon les exemples précédents ont été appréciées après incorporation de chacune de ces préformulation dans la composition de poudre à laver le linge figurant au tableau I.
- A titre comparatif, les exemples présentés ci-après rendent également compte des performances de trois lessives témoins, l'une sans agent builder quelconque, la seconde incorporant du SOKALAN CP5 et la troi-
- 15 sième du polyaspartate de sodium PAsp Na (préparé par hydrolyse basique du polysuccinimide décrit en exemple 1).

20

25

30

35

40

45

50

55

COMPOSITION DE LA LESSIVE	AGENT BUILDER TESTE				
	Blanc	SOKALAN CP5	PAsp Na	Builder A	Builder B
Alkylbenzène sulfonate	7,50 %	7,50 %	7,50 %	7,50 %	7,50 %
RHODASURF LA 90	4 %	4 %	4 %	4 %	4 %
zéolithe 4 A	24 %	24 %	24 %	24 %	24 %
silicate de Na	1,50 %	1, 50 %	1,50 %	1,50 %	1,50 %
carbonate de Na	10 %	10 %	10 %	10 %	10 %
TAED	2 %	2 %	2 %	2 %	2 %
perborate de Na	15 %	15 %	15 %	15 %	15 %
EDTA	0,10 %	0,10 %	0,10 %	0,10 %	0,10 %
agent builder testé	0	3 % Sokalan CP5	3 % PAsp Na	6 % builder A*	8,5 % builder B**
TINOPAL DMSX	0,10 %	0,10 %	0,10 %	0,10 %	0,10 %
TINOPAL SOP	0,10 %	0,10 %	0,10 %	0,10 %	0,10 %
antimousse siliconé	0,20 %	0,20 %	0,20 %	0,20 %	0,20 %
alcalaze	0,15 %	0,15 %	0,15 %	0,15 %	0,15 %
savinaze	0,15 %	0,15 %	0,15 %	0,15 %	0,15 %
sulfate de Na	qsp 100 %	qsp 100 %	qsp 100 %	qsp 100 %	qsp 100 %

TABLEAU I

* soit 1,75 % de matière active (polysuccinimide)

** soit 3 % de matière active (polysuccinimide)

Le RHODASURF LA 90 est de l'acide laurique polyoxyéthyléné commercialisé par RHONE-POULENC.

Le SOKALAN CP5 est un copolymère d'acide maléïque et d'acide acrylique commercialisé par BASF.

EXEMPLE 5 :**Détermination de l'activité anti-incrustation des "builders" A et B**

L'incrustation est évaluée par passage en lave-linge de textiles de références : coton testfabric 405 et coton/polyamide krefeld 12A. Après 20 cycles de lavages à 75°C suivis de séchages, les différents échantillons sont brûlés à 950°C durant 3 heures, l'incrustation minérale est calculée à partir du taux de cendres exprimé par rapport à celui obtenu sans additif.

Pour apprécier la stabilité au cours du temps de l'activité anti-incrustation des builders testés, les essais ont été réalisés à deux temps, dès la formulation de la poudre lessivienne et après stockage de celle-ci pendant 1 mois à 40°C.

RESULTATS AVANT STOCKAGE		
	coton 405	coton/polyamide 12A
blanc	100 %	100 %
builder A	53 %	65 %
TABLEAU II		

APRES STOCKAGE (40°C)		
	coton 405	coton polyamide 12A
polyaspartate de Na (1 mois)	100 %	100 %
builder B (1 mois)	46 %	42 %
builder B (2 mois)	59 %	69 %
TABLEAU III		

Après stockage 1 mois à 40°C, le polyaspartate de sodium perd toute activité alors que le builder B reste encore efficace après 2 mois.

EXEMPLE 6

Stabilité à l'humidité

Pour simuler différents traitements que peuvent subir des matières premières pour la détergence, les produits sont stockés à 56 % et 90 % d'humidité relative à 20°C. Une observation visuelle est effectuée. Elle consiste à apprécier le degré de mottage de la poudre lessivienne après stockage. Pour les essais réalisés avec un taux d'humidité de 56%, le degré de mottage est apprécié en fonction de la coulabilité de la poudre et pour ceux effectués avec un taux d'humidité de 90%, c'est le degré d'humidité de cette poudre qui sert de référence.

MOTTAGE						
NBRE DE JOURS DE STOCKAGE	TAUX D'HUMIDITE RELATIVE %					
	90 %			56 %		
	PAsp Na	builder A	CP5	PAsp Na	builder A	CP5
1	Pdre sèche	Pdre sèche	aspect collant	coule bien	coule bien	coule bien
2	Pdre humide	Pdre sèche	Pdre collante	coule bien	coule bien	coule bien
3	Pdre humide	Pdre sèche	Pdre collante	coule bien	coule bien	ne coule pas
TABLEAU IV						

On note que le builder A est moins sensible à l'humidité que le CP5 ou le polyaspartate de sodium. Il est très bon sous 56 % d'humidité relative et reste meilleur que les deux autres sous 90 % d'humidité relative.

EXEMPLE 7**Biodégradabilité**

- 5 La biodégradabilité "ultime" du builder B est mesurée selon la norme AFNOR T90-312 (en conformité avec la norme internationale ISO 7827)
- Le test est réalisé à partir :
- d'un inoculum obtenu par filtration d'eau d'entrée de la station d'épuration urbaine de Saint-Germain au Mont d'Or (Rhône).
 - 10 - d'un milieu d'essai contenant 4×10^7 bactéries/ml
 - d'une quantité de produit à tester telle que le milieu d'essai contienne une concentration en carbone organique de l'ordre de 40 mg/l.
- Le taux de biodégradabilité du produit testé est de 45 % en 28 jours.

15

Revendications

1. Préformulation "builder" ou "cobuilder" pour compositions détergentes caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un polymère polyimide en mélange avec au moins un silicate et en ce qu'elle est suscep-
20 -tible de générer au moins une espèce polypeptidique hydrosoluble biodégradable lorsqu'elle entre en contact avec un milieu aqueux de pH non alcalin.
2. Préformulation selon la revendication 1 caractérisée en ce que le rapport pondéral polyimide/ silicate peut varier entre 99/1 et 1/99.
3. Préformulation selon la revendication 1 ou 2 caractérisée en ce que ledit silicate est présent au moins
25 en quantité suffisante pour conduire à l'hydrolyse totale dudit polyimide en son ou ses sels hydrosolubles de son ou ses polyaminoacide(s) correspondant(s) lorsque ledit agent entre en contact avec un milieu aqueux de pH non alcalin.
4. Préformulation selon la revendication 3 caractérisé en ce que le polyimide et le silicate y sont présents dans un rapport pondéral polyimide/silicate variant entre environ 10/90 et 55/45.
- 30 5. Préformulation selon la revendication 4 caractérisée en ce que le polyimide et le silicate y sont présents dans un rapport pondéral polyimide/silicate variant entre environ 40/60 et 55/45.
6. Préformulation selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que ledit bio-polymère polyimide dérive de la polycondensation d'aminodiacides ou des précurseurs desdits aminodiacides.
7. Préformulation selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que ledit bio-
35 polymère polyimide dérive de la polycondensation de l'acide aspartique et/ou de l'acide glutamique ou des précurseurs dudit ou desdits acide(s).
8. Préformulation selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que ledit bio-polymère polyimide présente une masse moléculaire moyenne en poids de l'ordre de 2000 à 10^7 .
9. Préformulation selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que biopo-
40 lymère polyimide présente une masse moléculaire moyenne en poids de l'ordre de 3. 500 à 60. 000.
10. Préformulation selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le si-licate présente un rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ compris entre 1,6 et 3,5 , de préférence de l'ordre de 1,8 à 2,6.
11. Préformulation selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce qu'elle est obtenue à partir d'une solution d'un silicate de métal alcalin, notamment de sodium ou de potassium de rapport
45 molaire $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ compris entre 1,6 et 3,5 , de préférence de l'ordre de 1,8 à 2,6 , contenant de 30% à 60%, de préférence de 35 à 60% en poids d'extrait sec.
12. Préformulation selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce qu'elle contient en outre un carbonate d'un métal alcalin.
13. Préformulation selon la revendication précédente caractérisée en ce que le carbonate est présent dans
50 un rapport pondéral de l'ordre de 20 à 75% exprimé par rapport au poids total en silicates et carbonates.
14. Préformulation selon l'une quelconque des revendications de 1 à 11 caractérisée en ce qu'elle présente les caractéristiques suivantes:
 - une teneur en polymère polyimide de l'ordre de 5 à 35 % en poids,
 - une teneur en silicate de l'ordre de 40 à 60 % en poids,
 - 55 - une teneur en eau de 10 à 30 % en poids.
15. Préformulation selon revendication 14 caractérisée en ce qu'elle présente les caractéristiques suivan-
tes:
 - une teneur en polymère polyimide de l'ordre de 35 % en poids,

- une teneur en silicate de l'ordre de 45 % en poids,
- une teneur en eau de 20 % en poids.

16. Préformulation selon la revendication 14 ou 15 caractérisée en ce qu'elle contient en outre une teneur en carbonate de l'ordre de 20 à 30 % en poids exprimée par rapport au poids total en silicates et carbonates.

5 **17** Préformulation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme de cogranulés.

18. Utilisation de la préformulation faisant l'objet de l'une quelconque des revendications précédentes, au sein d'une composition détergente.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 94 40 1434

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.6)
D,X	EP-A-0 511 037 (RHONE-POULENC CHIMIE) * page 3, ligne 1 - ligne 25; revendications; exemple 2 * ---	1-4,6-12	C11D3/37 C11D3/08 C11D3/10
X	US-A-4 732 693 (HIGHT) * colonne 5, ligne 25 - colonne 6, ligne 60 * ---	1,6,7,12	
P,X	EP-A-0 561 452 (UNILEVER) * le document en entier * -----	1,2,6-13	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			C11D
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
LA HAYE		9 Septembre 1994	Serbetsoglou, 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 : arrière-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 01.92 (P04C02)