



⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑳ Numéro de dépôt : **95420002.8**

⑤① Int. Cl.⁶ : **C11D 1/14, C11D 1/37**

㉔ Date de dépôt : **05.01.95**

③① Priorité : **06.01.94 FR 9400229**

④③ Date de publication de la demande :
12.07.95 Bulletin 95/28

⑧④ Etats contractants désignés :
BE DE ES GB IT NL

⑦① Demandeur : **STEPAN EUROPE**
Chemin Jongkind
F-38340 Voreppe (FR)

⑦② Inventeur : **Godefroy, Lionel**
32 rue Victor Hugo
F-38430 Moirans (FR)
Inventeur : **Nivollet, Paul**
111 rue Plein Soleil
F-38340 Voreppe (FR)
Inventeur : **Schwiening, Wolfgang**
Montmartel
F-38430 Moirans (FR)

⑦④ Mandataire : **Guerre, Dominique et al**
Cabinet Germain et Maureau
20 Boulevard Eugène Deruelle
BP 3011
F-69392 Lyon Cédex 03 (FR)

⑤④ **Agents hydrotropes et compositions les contenant.**

⑤⑦ L'invention concerne un agent hydrotrope, notamment de composés tensioactifs détergents, qui comprend en combinaison une fraction majoritaire pondérale d'au moins un alkyl-sulfonate mono-sulfonaté, ayant de 6 à 10 atomes de carbone, et une fraction minoritaire d'au moins un alkyl-sulfonate différent de celui de la fraction majoritaire, et/ou d'au moins un alkylène-sulfonate, ayant de 4 à 12 atomes de carbone, mono- ou poly- sulfonaté, et éventuellement substitué par au moins un autre groupement fonctionnel différent du groupement sulfonate.

L'invention concerne en outre une composition détergente comprenant un composé tensioactif et un agent hydrotrope de l'invention.

La présente invention appartient au domaine des détergents tensioactifs et concerne plus particulièrement des agents hydrotropes destinés à permettre la formulation en concentration élevée des détergents.

On entend, selon l'invention, par tensioactivité, la propriété d'un produit en solution d'abaisser la tension interfaciale associée à une augmentation de la concentration du produit à l'interface.

5 Par hydrotropie, on entend la propriété d'un produit d'augmenter la solubilité d'une substance dans l'eau, sans pour autant que ce produit soit un solvant en soi. Cette propriété sera particulièrement exploitée dans l'invention, pour solubiliser dans l'eau des concentrations fortes de détergents tensioactifs.

Un agent hydrotrope peut en outre posséder des propriétés tensioactives.

10 Aujourd'hui, les préparations à base d'agents de surface, notamment des détergents tensioactifs, sont avantageusement formulées en quantités concentrées et ceci pour l'ensemble de leurs applications, industrielles et destinées à la grande consommation, telles que les détergents pour fibres, les détergents pour surface dure, les produits d'entretien divers, les cosmétiques, les produits du travail des métaux...

En effet, bien qu'étant plus complexes à préparer pour le fabricant, les formulations concentrées d'agents de surface sont avantageuses pour l'utilisateur, car elles sont plus économiques, moins encombrantes, moins 15 lourdes à transporter. Ceci concerne aussi bien les préparations liquides, qu'elles soient monophasiques ou polyphasiques, que les préparations solides généralement préparées à partir de préparations liquides polyphasiques très concentrées.

Pour obtenir de telles préparations liquides, le formateur a, à sa disposition, un certain nombre d'adjuvants parmi lesquels se trouvent les agents dispersants stabilisants, et les agents solubilisants ou hydrotro- 20 pes.

Un bon agent hydrotrope doit non seulement solubiliser le détergent dans l'eau quand il s'y trouve en concentrations élevées, mais il doit en outre stabiliser la formulation obtenue, et ceci à des températures assez basses, lorsque l'utilisation faite le nécessite.

25 En plus de leur caractère hydrotrope, les agents solubilisants doivent satisfaire à des normes réglementaires concernant leur toxicité et leur biodégradabilité, ainsi qu'aux souhaits des utilisateurs concernant notamment l'impact de ces agents sur l'environnement. Ainsi, ces agents doivent être peu ou non nocifs pour l'homme et l'environnement, non bioaccumulables, biodégradables, non volatils et ne doivent pas libérer de sous-produits résistants.

Parmi les agents hydrotropes utilisés couramment, on rencontre les solvants du type alcool, les arylsul- 30 fonates de faible poids moléculaire, tels que les benzène-sulfonates, les toluène-sulfonates, les xylènesulfonates, les cumènes-sulfonates, ainsi que les alcoolsulfates à chaîne carbonée courte, de préférence à 8 atomes de carbone.

Tous ces agents hydrotropes présentent des inconvénients.

35 Les solvants alcooliques sont pour la plupart volatils et entrent dans la catégorie des VOC (Volatile Organic Compound) susceptibles du fait de leur volatilité de participer à la réduction de la teneur en ozone et à l'effet de serre. Ils sont au surplus facilement inflammables.

Les aryl-sulfonates, en raison de la présence de noyaux aromatiques dans leur structure, sont supposés conduire à des sous-produits relativement persistants et nocifs pour l'environnement aquatique. Enfin les alcool-sulfates sont facilement hydrolysables et donc d'un emploi plus limité.

40 Selon le document FR-A-2 148 120, il est décrit l'utilisation d'alkyl-sulfonates monosulfonates, ayant soit 7, soit 8 atomes de carbone, à titre d'agent hydrotrope, susceptibles d'être incorporés dans des compositions détergentes. Le caractère hydrotrope de tels agents n'est plus toujours suffisant pour les préparations détergentes actuellement commercialisées, très concentrées en agent détergent tensioactif.

45 De plus, de tels agents sont présentés préférentiellement sous forme liquide, ce qui nécessite une dilution importante pour leur mise en oeuvre, ce qui est pénalisant au plan économique.

L'objet de la présente invention est un agent hydrotrope qui d'une part possède une bonne solubilité dans l'eau et une excellente hydrotropie, mais qui d'autre part est non volatil et totalement biodégradable.

50 Cet agent hydrotrope qui exerce notamment son effet sur les composés tensioactifs détergents, qu'ils soient anioniques, non ioniques ou amphotères, possède au surplus des propriétés tensioactives qui viennent compléter celles du composé tensioactif solubilisé, ce qui d'un point de vue économique n'est pas négligeable.

Selon l'invention, l'agent hydrotrope comprend, d'une part une fraction majoritaire pondérale d'au moins un alkyl-sulfonate mono-sulfonaté, ayant de 6 à 10 atomes de carbone, et une fraction minoritaire d'au moins un alkyl-sulfonate, différent de celui de la fraction majoritaire, et/ou d'au moins un alkylène-sulfonate, ayant 55 de 4 à 12 atomes de carbone, mono- ou poly- sulfonaté, et éventuellement substitué par au moins un autre groupement fonctionnel différent du groupement sulfonate.

Selon un agent hydrotrope particulier de l'invention, la fraction minoritaire comprend plusieurs alkyl-sulfonates et/ou alkylène-sulfonates.

Les concentrations pondérales respectives des deux fractions, minoritaire et majoritaire, par rapport au

poids total de l'agent dépendent du nombre de constituants de l'agent hydrotrope. Mais la concentration pondérale de la fraction majoritaire est toujours supérieure à celle du constituant de la fraction minoritaire, ayant la concentration la plus importante.

Préférentiellement selon l'invention, au moins un alkyl-sulfonate de la fraction majoritaire est choisi parmi les alkyl-1-sulfonates et plus avantageusement au moins un alkyl-sulfonate de ladite fraction est l'octyl-1-sulfonate.

Quand l'alkyl-sulfonate et/ou l'alkylène-sulfonate mono- ou poly-sulfonaté de la fraction minoritaire est substitué par au moins un autre groupement fonctionnel différent du groupement sulfonate, ledit groupement est notamment choisi parmi les groupements hydroxyle et sulfinate.

Les agents hydrotropes répondant à la définition de la présente invention possèdent un pouvoir solubilisant souvent supérieur à celui des arylsulfonates couramment utilisés aujourd'hui, et permettent donc d'accéder à de nouvelles présentations de compositions détergentes encore plus concentrées.

Par rapport aux agents hydrotropes décrits selon FR-A-2 148 120 mentionné précédemment dans la description, les agents hydrotropes de l'invention, obtenus par le mélange spécifique décrit ci-dessus, ont, dans les mêmes conditions, une plus grande solubilité, une présentation commerciale plus aisée, ou plus concentrée, pour une tenue au froid identique, donc plus économique, et confèrent une meilleure stabilité des préparations résultantes, à faible température.

Un autre objet de l'invention est une composition détergente comprenant un composé tensioactif et un agent hydrotrope dudit agent tensioactif, conformément à l'invention.

En outre, les agents hydrotropes de l'invention confèrent aux compositions les contenant une meilleure résistance à la cristallisation, sous l'effet de l'abaissement de la température, et possèdent un faible pouvoir moussant, ce qui en permet une manipulation aisée.

Au surplus, ces agents présentent une bonne résistance à l'hydrolyse, dans une large zone de pH, et une bonne résistance vis-à-vis des produits oxydants comme les hypochlorites par exemple.

Les caractéristiques et avantages de la présente invention sont à présent illustrés par les Exemples 1 à 4 suivants, dans lesquels les Exemples 1 à 3 illustrent des procédés d'obtention d'agents hydrotropes de l'invention et l'Exemple 4 illustre des compositions de l'invention.

EXEMPLE 1

Dans un premier réacteur chauffant, agité, on place 201,6 g d' α -oléfine en C_8 , 151,2 g d'isopropanol, 97,2 g d'eau et 10,44 g de tertio-butyl-perbenzoate.

On chauffe vers 76-78°C sous agitation et on maintient à reflux pendant 30 minutes.

Dans un second réacteur, on place 291 g d'eau et on introduit sous agitation 145 g de métabisulfite de sodium puis 39,7 g de lessive de soude à 30%. Après dissolution, on maintient un léger bullage d'azote dans cette solution dénommée B.

Après les 30 minutes de reflux, on introduit dans le premier réacteur 5% en poids de la solution B et on attend que le pH remonte vers 8, tout en maintenant ce dernier entre 7 et 8.

Si le pH devient inférieur ou égal à 7, on arrête l'introduction de la solution B.

Si le pH devient supérieur ou égal à 8, on accélère l'introduction de la solution B.

Après la fin de l'introduction de la solution B (durée 6 à 8 heures), on laisse le milieu réactionnel pendant une heure à reflux.

On introduit l'anhydride sulfureux le plus lentement possible et on stabilise le pH vers 5,5-6.

On distille avec un courant d'azote en chauffant progressivement, et on arrête la distillation lorsque le poids du distillat atteint 20% du poids de mise en oeuvre.

On détermine la teneur de la matière sèche par la technique classique de mesure de la matière sèche, en plaçant dans le cas présent 3 g du produit obtenu pendant 6 heures dans une étuve de 105°C. La matière sèche déterminée à 43% est ajustée par ajout d'eau.

On traite par H_2O_2 130 volumes si nécessaire afin que la teneur en sulfite de sodium soit inférieure à 0,1%.

Environ 940 g de produit 1 sont finalement obtenus qui contiennent au minimum 25% en poids d'octyl-1-sulfonate constituant la fraction majoritaire, et de 5 à 10% en poids d'octyl-disulfonate.

EXEMPLE 2

Dans un premier réacteur, on place 61 g d' α -oléfine en C_6 , 142 g d' α -oléfine en C_8 , 171 g d'isopropanol, 120 g d'eau et 12 g de tertio-butyl perbenzoate.

On chauffe sous agitation et à reflux 76°C. La pression est de l'ordre de 1 bar pendant 30 minutes.

Dans un second réacteur, on place 327 g d'eau et sous agitation, on met 164 g de métabisulfite de soude,

puis 45 g de lessive de soude.

Après dissolution, on laisse cette solution appelée B sous bullage d'azote.

Après les 30 minutes de reflux, on introduit 5% en poids de la solution B dans le premier réacteur et on attend que le pH remonte vers 8 tout en maintenant le pH entre 7 et 8.

5 Si le pH devient inférieur ou égal à 7, on arrête l'introduction de la solution B.

Si le pH devient supérieur ou égal à 8, on accélère l'introduction de la solution B.

Après la fin de l'introduction de la solution B (durée 6 à 8 heures) on laisse le milieu réactionnel pendant une heure à reflux.

On introduit alors l'anhydride sulfureux le plus lentement possible et on stabilise le pH vers 5,5-6.

10 On distille avec un courant d'azote en chauffant progressivement, et on arrête la distillation lorsque le poids du distillat atteint 20% du poids de mise en oeuvre.

La matière sèche déterminée à 43% (par la même technique classique de mesure, 3 g pendant 6 heures à 105°C) est ajustée par ajout d'eau.

On traite si nécessaire par H_2O_2 130 volumes afin que la teneur en sulfite de sodium soit inférieure à 0,1%.

15 Environ 100 g de produit 2 sont finalement obtenus et qui contiennent au minimum 25% en poids d'alkyl(C_6 ou C_8)-1-sulfonate et de 5 à 10% en poids d'alkyl(C_6 ou C_8)-disulfonate, la fraction majoritaire n'étant constituée que par l'octyl-1-sulfonate.

EXEMPLE 3

20

Dans un premier réacteur pouvant travailler sous une pression de 2 à 3 bars, on place 1073 g d' α -oléfine en C_6 , 605 g d'isopropanol, 418 g d'eau et 55 g de tertio-butyl-perbenzoate.

On chauffe sous agitation en maintenant à reflux à 55°C.

25 Dans un second réacteur, on place 1016 g d'eau et on introduit sous agitation 577 g de métabisulfite de sodium, puis 157 g de lessive de soude à 30%.

Après dissolution, on maintient un léger bullage d'azote dans cette solution dénommée B.

Après les 30 minutes de reflux, on introduit 5% en poids de la solution B dans le premier réacteur et on porte la température à 75-80°C (donc sous pression) jusqu'à ce que le pH remonte vers 8 tout en maintenant ce dernier entre 7 et 8.

30 Si le pH devient inférieur ou égal à 7, on arrête l'introduction de la solution B.

Si le pH devient supérieur ou égal à 8, on accélère l'introduction de la solution B.

Après la fin de l'introduction de la solution B (durée 6 à 8 heures) on laisse le mélange réactionnel pendant une heure à la même température.

On introduit alors l'anhydride sulfureux le plus lentement possible et on stabilise le pH vers 5,5-6.

35 On distille ensuite à pression atmosphérique avec un léger courant, et on arrête la distillation lorsque la teneur en isopropanol dans le produit est inférieure à 4%, voire plus basse selon le point éclair recherché.

La matière sèche déterminée à 43% (par la technique classique de mesure, 3 g pendant 6 heures à 105°C) est ajustée par ajout d'eau.

On traite par H_2O_2 130 volumes afin que la teneur en sulfite de sodium soit inférieure à 0,1%.

40 Environ 4245 g de produit 3 sont finalement obtenus qui contiennent au minimum 25% en poids d'octyl-1-sulfonate constituant la fraction majoritaire, et de 5 à 10% en poids d'hexyl-disulfonate de sodium.

Le produit 2 obtenu selon le procédé décrit dans l'Exemple 2 peut être préparé par mélange des produits 1 et 3.

45 Les produits 1, 2, 3 ont, tels qu'obtenus dans les Exemples 1, 2 et 3, c'est-à-dire dans l'eau, une température de cristallisation acceptable pour un utilisateur, c'est-à-dire qu'ils sont liquides à 20°C et sont parfaitement homogènes à partir de :

- environ 17°C pour le produit 1,
- environ 7°C pour le produit 2 obtenu par le mélange 70/30 en poids des produits 1 et 3,
- environ 5°C pour le produit 3.

50 L'Exemple suivant porte sur des formulations telles que des produits de nettoyage et fournissent les concentrations nécessaires en composé hydrotrope pour obtenir des formulations homogènes (sans phase solide) à une température définie fournie.

55

EXEMPLE 4Composition de la formulation 4 (% Poids):

- Alcool oxo C13 éthoxylé à 6 OE^{a)} 2
- Sodium métasilicate 2,4
- Sodium tripolyphosphate 2,4
- Sodium carbonate 3,2
- Agent hydrotrope N X (cf tableau)
- Eau déionisée qsp 100%

Composition de la formulation 5 (% poids):

- Nonylphénol 10 OEa) 10
- Tripotassiumpolyphosphate (TKPP) 10
- Agent hydrotrope N X (cf tableau)
- Eau déionisée qsp 100%

Composition de la formulation 6 (% poids):

- Nonylphénol 8 OEa) 4
- Phosphate trisodique 5
- Sodium métasilicate 2
- EDTA.4Na 0,2
- Agent hydrotrope N X (cf tableau)
- Eau déionisée qsp 100 %

Composition des formulations 7 et 8 (% poids)

Formulations	7	8
-Sodium laurylbenzène sulfonate	1,1	2,2
-NaOH	5	10
-EDTA.4Na	0,2	0,4
-Agent hydrotrope N	X	X
-Eau déionisée	qsp 100	qsp 100

TABLEAU

Formulations	4	5	6	7	8
Agent hydrotrope N	a)	b)	c)	c)	c)
1	1	5, 5	2, 1	1, 9	5, 2
2	1, 12	4, 1	1, 8	1, 8	3, 7
xylène sulfonate de sodium	3, 52	7, 1	6, 8	7, 2	10

Les valeurs données dans le tableau correspondent aux pourcentages en poids de matières sèches de l'agent hydrotrope nécessaire à la clarification de la formulation à une température de a) 10°C, b) 25°C et c) 20°C.

Les faibles concentrations d'agents hydrotropes de l'invention nécessaires à la clarification des formula-

a) l'indice OE correspond au nombre de molécules d'oxyde d'éthylène condensées par molécule d'alcool.

tions démontrent leur bonne efficacité par rapport au xylène sulfonate classiquement utilisé.

Revendications

5

1/ Agent hydrotrope, notamment de composés tensioactifs détergents, **caractérisé en ce qu'il** comprend en combinaison une fraction majoritaire pondérale d'au moins un alkyl-sulfonate mono-sulfonaté, ayant de 6 à 10 atomes de carbone, et une fraction minoritaire d'au moins un alkyl-sulfonate différent de celui de la fraction majoritaire, et/ou d'au moins un alkylène-sulfonate, ayant de 4 à 12 atomes de carbone, mono- ou poly-sulfonaté, et éventuellement substitué par au moins un autre groupement fonctionnel différent du groupement sulfonate.

10

2/ Agent hydrotrope selon la revendication 1, caractérisé en ce que la fraction minoritaire comprend plusieurs alkyl-sulfonates et/ou alkylène-sulfonates.

15

3/ Agent selon la revendication 2, caractérisé en ce que la concentration pondérale de la fraction majoritaire est supérieure à celle du constituant de la fraction minoritaire ayant la concentration la plus importante.

4/ Agent selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'au moins un alkyl-sulfonate de la fraction majoritaire est choisi parmi les alkyl-1-sulfonates.

5/ Agent selon la revendication 4, caractérisé en ce que la fraction majoritaire comprend l'octyl-1-sulfonate.

20

6/ Agent selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'alkyl-sulfonate et/ou l'alkylène-sulfonate de la fraction minoritaire est substitué par un groupement fonctionnel choisi parmi les groupements hydroxyle et sulfinate.

7/ Composition détergente comprenant un composé tensioactif caractérisé en ce qu'elle comprend en outre un agent hydrotrope dudit agent tensioactif selon l'une quelconque des revendications 1 à 6.

25

30

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 95 42 0002

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)
A,D	FR-A-2 148 120 (TEXACO TRINIDAD INC.) * le document en entier * ---	1-7	C11D1/14 C11D1/37
A	GB-A-1 055 709 (HENKEL & CIE GMBH) * revendications 1,2 * ---	1	
A	EP-A-0 186 896 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) * revendications * ---	1	
P,A	WO-A-94 21768 (PROCTER & GAMBLE CO.) * page 3, ligne 17 - ligne 22 * * page 4, ligne 10 * * page 4, ligne 16 * * page 5, dernier alinéa * * page 6, ligne 19 - ligne 25 * -----	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			C11D
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche BERLIN		Date d'achèvement de la recherche 12 Avril 1995	Examineur Pelli Wablat, B
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

EPO FORM 1503 03.92 (P04C02)