

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 971 020 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
12.01.2000 Bulletin 2000/02

(51) Int Cl.7: **C11D 3/00**, C11D 1/83,
C11D 3/36, C11D 3/20

(21) Numéro de dépôt: **99401539.4**

(22) Date de dépôt: **21.06.1999**

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorité: **06.07.1998 FR 9808608**

(71) Demandeur: **CECA S.A.**
92800 Puteaux (FR)

(72) Inventeurs:
• **Gentilhomme, Philippe**
95190 Goussainville (FR)
• **Mourrut, Bernard**
60100 Creil (FR)

(74) Mandataire: **Haicour, Philippe**
ELF ATOCHEM S.A.,
Département Propriété Industrielle.
4-8, Cours Michelet,
La Défense 10
92091 Paris Cédex 42 (FR)

(54) **Compositions détergentes non moussantes pour milieux alcalins concentrés**

(57) Compositions détergentes non moussantes et stables en milieu fortement alcalin, comportant 25 à 45 % en poids d'agent détergent non moussant, en particulier un tensioactif non ionique chapeauté, par exemple un α -alkyle- ω -halogéno-poly(oxy-1,2-éthanediyle), ou un l' α -décyl- ω -benzyloxy-poly(oxy-1,2-éthanediyle),

15 à 25 % en poids d'agent de stabilisation, en particulier un ester phosphorique d'alcool gras, et 30 à 60 % en poids d'acide ou d'anhydride alkénylsuccinique, en particulier l'acide ou l'anhydride octénylsuccinique. Ces compositions permettent la préparation de lessives alcalines pour nettoyage de surfaces dures, elles-mêmes non moussantes, même en nettoyage sous pression.

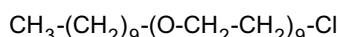
EP 0 971 020 A1

Description

[0001] Le domaine de la présente invention est celui de la détergence industrielle ou ménagère.

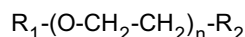
[0002] Pour dégraisser les surfaces dures, et plus précisément pour nettoyer des surfaces métalliques, sols, parois, cuves, matériels divers, carrosseries, jantes ou moteurs en milieu industriel comme en milieu institutionnel (hôpitaux, cantines, restaurants, écoles, etc.), on utilise couramment des solutions aqueuses alcalines contenant des agents de surface non moussants.

[0003] Les agents de surface retenus à cet effet sont très généralement des tensioactifs non ioniques dits chapeautés. On entend par-là des composés possédant la structure suivante: une chaîne hydrophobe du type chaîne grasse alkyle ou alkylaryle, condensée avec de l'oxyde d'éthylène formant une chaîne hydrophile, elle-même coiffée d'un groupement hydrophobe. Ces composés sont bien représentés par les alcools avec chaîne alkyle ou alkylaryle à 8-20 atomes de carbone, et de préférence 8-12 carbones, condensés avec 4-14, de préférence 8-10 molécules d'oxyde d'éthylène, et terminés par un groupe hydrophobe, constitué d'une chaîne alkyle 3-8 atomes de carbone ou alkylaryle ou un halogène. Un tel agent de surface est typiquement représenté par les α -alkyle- ω -halogéno-poly(oxy-1,2-éthanediyles), tel le composé α -décyl- ω -chloronano(oxyéthylène) de formule



[0004] Les agents de surface de ce type sont peu solubles, voire franchement insolubles dans les solutions alcalines, et les solutions alcalines de détergence qui les contiennent ont tendance à démixer. On remédie à ce phénomène par utilisation d'agents de stabilisation. Les agents de stabilisation sont bien connus de l'homme du métier; parmi eux, les solvants oxygénés, le toluène-sulfonate de sodium, le xylène-sulfonate ou le cumène-sulfonate de sodium, les sels alcalins d'esters phosphoriques. On en utilise des quantités considérables, pouvant aller jusqu'à dix parties par partie d'agent de détergence non moussant. Ces agents de stabilisation ne participent pas à la détergence elle-même, et sont cause d'une inutile augmentation de la demande chimique et de la demande biologique en oxygène (DCO - DBO) des rejets des compositions détergentes. Ils peuvent même avoir l'effet négatif de conférer un pouvoir moussant non négligeable à la composition. Ce en quoi elles ne répondent plus au problème du nettoyage par jet sous pression.

[0005] On vient de trouver que des compositions du type détergent non moussant / agent de stabilisation / acide ou anhydride alkénylsuccinique constituaient des bases pour la réalisation de solutions alcalines de nettoyage tout à fait remarquables quant à leur efficacité détergente, leur DCO / DBO maintenues dans des limites raisonnables, leur stabilité au stockage, et leur absence de moussage, même dans des conditions d'utilisation au jet sous pression. Au sens de l'invention, l'agent détergent non moussant est un composé de formule

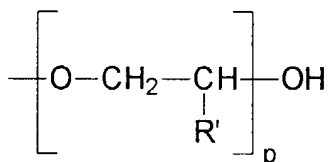


dans laquelle

R_1 est une chaîne alkyle à 8-20 atomes de carbone, et de préférence 8-12 atomes de carbone, ou un radical octylphényle ou nonylphényle,

n vaut de 8 à 15,

R_2 est un radical alkyloxy à 3-5 atomes de carbone, un radical poly(oxyalkylène) de formule :



dans laquelle

R' est un radical alkyle à 1-2 atomes de carbone

p vaut de 1 à 10,

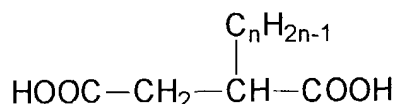
un radical benzyloxy, ou le chlore.

[0006] Ces compositions sont formées de

25 à 45 parties en poids de l'agent détergent non moussant,
15 à 25 parties en poids d'un agent de stabilisation,
30 à 60 parties en poids d'acide ou d'anhydride alkénylsuccinique.

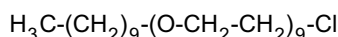
[0007] L'agent de stabilisation est un ester phosphorique, du type monoester/ diester obtenu par réaction d'anhydride phosphorique avec un alcool aliphatique comportant de 4 à 12 atomes de carbone ;

[0008] L'acide alkénylsuccinique est un composé de formule

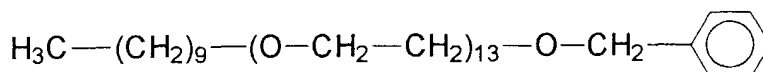


avec n valant de 4 à 12, et les anhydrides qui en sont leurs dérivés immédiats.

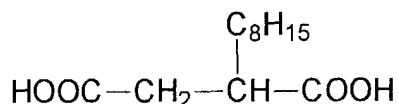
[0009] Les compositions associants l' α -décyl- ω -chloro-nona(oxyéthylène)



ou l' α -décyl- ω -benzyloxy-tridéca(oxyéthylène)



le monoesterphosphorique de 2-éthylhexyle et l'acide octénylsuccinique, de formule



[RN = 28805-58-5]

ou son anhydride sont des compositions préférées de l'invention.

[0010] Ces compositions satisfont au critère de stabilité/solubilité qu'on définit ainsi : elles sont liquides, limpides, stables au moins 60 jours sur un domaine de température de -15°C/+40°C, et solubles dans les solutions alcalines.

[0011] On peut s'en servir pour composer des lessives de détergence contenant de 1 à 5 parties en poids dans une solution aqueuse de soude ou de potasse, ou de mélanges de sels alcalins (phosphates, carbonates, silicates de sodium et/ou de potassium), dans lesquelles il n'est nul besoin d'introduire des hydrotropes pour en assurer l'homogénéité au stockage. De telles lessives sont également des objets de l'invention. Ces lessives sont utilisables pour le nettoyage des surfaces dures, après dilution immédiate à la température ambiante dans l'eau, douce ou dure.

EXEMPLES

[0012] Dans les exemples, non limitatifs de l'invention, on a déterminé le pouvoir détergent, le pouvoir moussant et le pouvoir anti-mousse selon les modes opératoires suivants.

Pouvoir détergent.

[0013] Le pouvoir détergent est évalué par dégraissage d'une plaque en inox dont la salissure est obtenue par trempage dans le mélange fondu de (parties en poids)

15 parties d'acide stéarique,
 15 parties d'acide oléique
 30 parties d'huile de colza
 25 parties d'une huile minérale (Elf 15W40)
 8 parties d'alcool cétostéarylique.

[0014] La lessive détergente est constituée d'une solution aqueuse de soude à 13 %, contenant 2,2 % de la composition détergente à tester.

[0015] Le traitement de dégraissage est réalisé dans l'appareil Labomat de la société Mathis, la plaque d'inox étant immergée dans le pot (contenance 500 ml) de l'appareil dans 400 ml de la lessive précédente, et agitée durant 15 minutes à la température de 70°C. La plaque est alors extraite de l'appareil, rincée à l'eau et séchée.

[0016] Le mélange de salissures possède des performances lubrifiantes dites limites. La mesure de la lubrification résiduelle de la plaque traitée comme défini plus haut, est effectuée comparativement à une plaque exempte de gras (100 % de détergence) et à une plaque dégraissée à l'aide de la lessive détergente comme définie plus haut mais ne contenant pas l'agent détergent (0 % de détergence). Pour cela, on utilise un tribomètre bille-disque qui permet de mesurer le coefficient de frottement entre une bille et la plaque à mesurer, la bille étant soumise à une charge appliquée de 2,6 kg et la plaque tournant à une vitesse de 1,6 mm/s.

Pouvoir moussant

[0017] Une prise de 900 ml de la lessive alcaline de détergence, telle que définie ci-dessus, est soumise à une agitation violente pendant 5 minutes, sous l'effet d'une turbine tournant à 2000tr/min. Dans une éprouvette de deux litres, on mesure, après agitation, la hauteur de mousse en fonction du temps. On admet que le produit est suffisamment dénué de pouvoir moussant si le volume de mousse, après agitation, est inférieur à 50 ml.

Pouvoir anti-mousse

[0018] Le pouvoir anti-mousse, qui évalue l'aptitude de la composition à contrarier l'effet moussant développé par les savons qui se forment par réaction des lessives alcalines sur les souillures des surfaces qu'elles évacuent, se mesure comme précédemment à partir de 900 ml de solution alcaline de détergence mais en présence de 1 g/l de saponine. Le pouvoir antimousse est mesuré par comparaison aux valeurs obtenues, suivant les mêmes conditions, par une solution alcaline de détergence ne contenant pas de saponine.

EXEMPLE 1

[0019] La composition détergente est la suivante (parties en poids)

α -décyle- ω -chloro-nona(oxyéthylène)	35
Phosphate de 2-éthylhexyle	19
Anhydride octénysuccinique	46

[0020] Elle se prépare par simple mélange de ses constituants. On a pris ici pour l' α -décyle- ω -chloro-nona(oxyéthylène) le Déterflo® A210 et pour le phosphate de 2-éthylhexyle, le Beycostat®A081 de CECA S.A. La composition se présente comme une solution limpide, jaune, stable, de viscosité d'environ 180 mPa.s à 25°C, dont le pH de sa dispersion aqueuse à 10 % est de 0,7. Une lessive détergente constituée d'une solution aqueuse de soude à 13 %, contenant 2,2 % de cette composition est stable.

[0021] Le pouvoir moussant évalué comme indiqué plus haut, dans une eau à 25°TH, à la concentration de 5,3 % de soude, en présence de 0,5, 1, 2 et 4 g/l de composition détergente et à la température de 50°C, après 5 minutes d'agitation et 15 minutes de repos, est nul.

[0022] Le pouvoir détergent est de 80 %.

[0023] Le pouvoir anti-mousse mesuré avec 2 g/l d'agent de surface + 1g/l de saponine est à T_0 de 130 ml, et à T_{4min} de 40 ml ; avec 2 g/l d'agent de surface mais sans saponine, on mesure à T_0 120 ml et à T_{4min} 40 ml.

EXEMPLE 2 (contre-exemple)

[0024] Une composition (parties en poids) :

α -décyle- ω -chloro-nona(oxyéthylène)	65
monoester/diester phosphorique de 2-éthylhexyle	35

donc exempte de dérivé octénylsuccinique, conduit à des lessives instables.

EXEMPLE 3 (contre-exemple)

[0025] Une composition (parties en poids)

α -décyle- ω -chloro-nona(oxyéthylène)	43
anhydride octénylsuccinique	57

donc exempte d'ester phosphorique conduit à des lessives instables.

EXEMPLE 4 (comparatif)

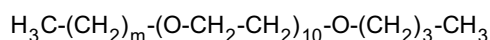
[0026] La lessive alcaline constituée d' α -décyle- ω -chloro-nona(oxyéthylène) en solution à 2,2% dans une lessive de soude à 13% n'est pas stable. C'est d'ailleurs la conséquence immédiate du manque de solubilité connu de l' α -décyle- ω -chloro-nona(oxyéthylène). Malgré cette instabilité, on a pratiqué les contrôles de pouvoir moussant et de pouvoir anti-mousse. Le pouvoir moussant d'une telle lessive, comparé à celui de la lessive test de l'exemple 1, est légèrement inférieur, son pouvoir anti-mousse légèrement supérieur, et son pouvoir détergent inférieur de 20 %. L'aspect de la surface nettoyée selon le test est aussi moins bon.

EXEMPLE 5

[0027] La composition détergente est la suivante (parties en poids) :

Dehypon® LT 104 (Henkel)	35
Phosphate de 2-éthylhexyle (Beycostat®) A081 ; CECA S.A.)	19
Anhydride octénylsuccinique	46

[0028] Le Dehypon® LT 104 est un mélange de composés de formule



dans laquelle m est un entier variant de 9 à 17.

[0029] La composition se prépare par simple mélange de ses constituants. Elle se présente comme une solution limpide, jaune, stable, ayant une viscosité de l'ordre de 200 mPa.s à 25°C, et dont le pH de sa dispersion aqueuse à 10 % est égal à 0,7.

[0030] Une lessive détergente comprenant (% en poids) :

- 17 % de pyrophosphate tétrapotassique,
- 14 % de potasse pure,
- 15 % de silicate de sodium (densité : 1,33),
- et 2 % de la composition détergente,

est stable.

[0031] Le pouvoir moussant, évalué dans les conditions de l'Exemple 1 est nul (volume de mousse inférieur à 50 ml).

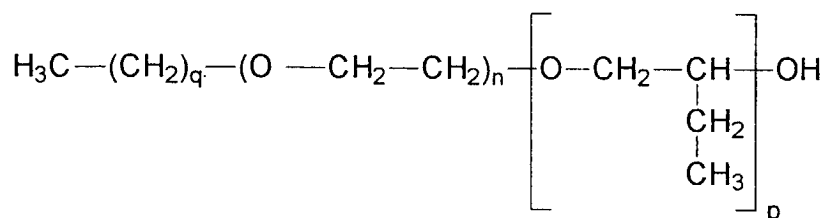
[0032] Le pouvoir détergent est comparable à celui de l'Exemple 1.

EXEMPLE 6

[0033] La composition détergente est la suivante (parties en poids) :

Plurafac® LF 221 (BASF)	35
Phosphate de 2-éthylhexyle (Beycostat® A081 ; CECA S.A.)	20
Anhydride octylsuccinique	45

[0034] Le Plurafac® LF 221 est un mélange de composés de formule



dans laquelle q est un entier variant de 8 à 9, la valeur moyenne de n est égale à 8,3 et la valeur moyenne de p est égale à 1,6.

[0035] La composition se prépare par simple mélange de ses constituants. Elle se présente comme une solution limpide, jaune, stable, ayant une viscosité de l'ordre de 200 mPa.s à 25°C, et dont le pH de sa dispersion aqueuse à 10 % est égal à 0,7.

[0036] Une lessive détergente comprenant (% en poids) :

- 17 % de pyrophosphate tétrapotassique,
- 14 % de potasse pure,
- 15 % de silicate de sodium (densité : 1,33),
- et 2,5 % de la composition détergente,

est stable.

[0037] Le pouvoir moussant, évalué dans les conditions de l'Exemple 1 est nul (volume de mousse inférieur à 50 ml).

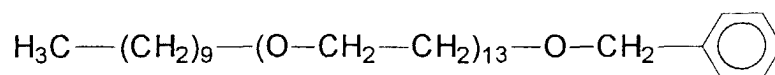
[0038] Le pouvoir détergent est comparable à celui de l'Exemple 1.

EXEMPLE 7

[0039] La composition détergente est la suivante (parties en poids) :

Détergent non moussant	35
Phosphate de 2-éthylhexyle (Beycostat® A081 ; CECA S.A.)	19
Anhydride octylsuccinique	46

[0040] Le détergent non moussant répond à la formule :



[0041] Il est obtenu par réaction de l'alcool gras éthoxylé correspondant et de chlorure de benzyle.

[0042] La composition se prépare par simple mélange de ses constituants. Elle se présente comme une solution limpide, jaune, stable, ayant une viscosité de l'ordre de 200 mPa.s à 25°C, et dont le pH de sa dispersion aqueuse à 10 % est égal à 0,7.

[0043] Une lessive comprenant (% en poids)

- 17 % de pyrophosphate tétrapotassique,
- 14 % de potasse pure,
- 15 % de silicate de sodium (densité : 1,33),

- et 2,2 % de la composition détergente,

est stable.

[0044] Le pouvoir moussant, évalué dans les conditions de l'Exemple 1 est nul (volume de mousse inférieur à 50 ml).

[0045] Le pouvoir détergent est comparable à celui de l'Exemple 1.

Revendications

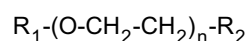
1. Composition détergente pour nettoyage industriel ou ménager, non moussante et stable en milieu fortement alcalin, comportant

25 à 45 parties en poids d'agent détergent non moussant,

15 à 25 parties en poids d'agent de stabilisation,

30 à 60 parties en poids d'acide ou d'anhydride alkénylsuccinique,

l'agent détergent non moussant étant un composé de formule



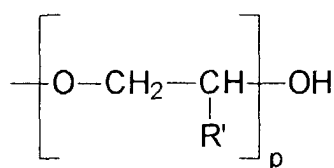
dans laquelle

R_1 est une chaîne alkyle à 8-20 atomes de carbone, et de préférence 8-

12 atomes carbones ou un radical octylphényle ou nonylphényle,

n vaut de 8 à 15,

R_2 est un radical alkyloxy à 3-5 atomes de carbone, un radical poly(oxyalkylène) de formule :



dans laquelle

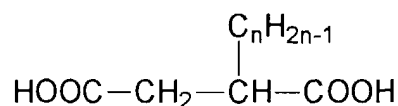
R' est un radical alkyle à 1-2 atomes de carbone

p vaut de 1 à 10,

un radical benzyloxy, ou le chlore ;

l'agent de stabilisation étant un ester phosphorique, du type monoester/diester obtenu par réaction d'anhydride phosphorique avec un alcool aliphatique comportant de 4 à 12 atomes de carbone ;

l'acide alkénylsuccinique étant un composé de formule

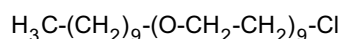


avec n valant de 4 à 12,

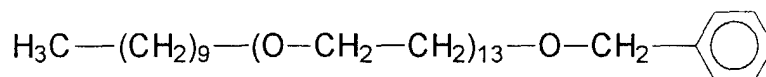
et l'anhydride de son dérivé immédiat.

2. Composition détergente selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'agent détergent non moussant est l' α -

décyl- ω -chloro-nano(oxyéthylène), de formule



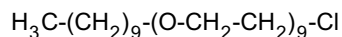
où l' α -décyl- ω -benzyloxy-tridéca(oxyéthylène), de formule



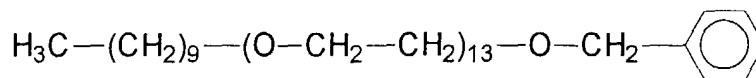
3. Composition détergente selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'agent de stabilisation est le monoester/diester phosphorique de 2-éthylhexyle.

4. Composition détergente selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'acide ou l'anhydride alkénylsuccinique est l'acide ou l'anhydride octénylsuccinique.

5. Composition détergente selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'agent détergent non moussant est l' α -décyl- ω -chloro-nano(oxyéthylène), de formule



ou l' α -décyl- ω -benzyloxy-tridéca(oxyéthylène), de formule



l'agent de stabilisation est le monoester/diester phosphorique de 2-éthylhexyle, et l'acide ou l'anhydride alkénylsuccinique est l'acide ou l'anhydride octénylsuccinique.

6. Lessives détergentes constituées par une solution à 1-5 % en poids de composition détergente selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans une solution de soude ou de potasse, ou de mélanges de sels alcalins.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 99 40 1539

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.7)
A	US 3 579 453 A (DUPRE JEAN ET AL) 18 mai 1971 (1971-05-18) * page 1, ligne 37 - ligne 42; revendications 1,3,4 * * colonne 3, ligne 62 - ligne 75 * * colonne 6, ligne 16; tableau III * ---	1	C11D3/00 C11D1/83 C11D3/36 C11D3/20
A	US 4 597 888 A (KING PETER F) 1 juillet 1986 (1986-07-01) * page 1, ligne 34 - ligne 37; revendications; exemples * * colonne 3, ligne 22 - ligne 26 * ---	1	
A	FR 2 292 037 A (BEROL KEMI AB) 18 juin 1976 (1976-06-18) * revendications; exemple 2 * ---	1	
A	FR 2 386 604 A (GAF CORP) 3 novembre 1978 (1978-11-03) * page 4, ligne 19 - ligne 24; revendications 1,11-17; exemple 2 * -----	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
			C11D
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 6 octobre 1999	Examineur Loiselet-Taisne, S
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>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</p> <p>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</p>			

EPO FORM 1503 03.92 (P04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 99 40 1539

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

06-10-1999

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3579453 A	18-05-1971	BE 741576 A	12-05-1970
		DE 1956671 A	11-06-1970
		FR 2023108 A	07-08-1970
		GB 1285582 A	16-08-1972
		JP 48020202 B	19-06-1973
		NL 6917048 A	14-05-1970
US 4597888 A	01-07-1986	AU 580171 B	05-01-1989
		AU 5871786 A	24-12-1986
		CA 1256350 A	27-06-1989
		DE 3620314 A	02-01-1987
		EP 0206222 A	30-12-1986
		GB 2176798 A,B	07-01-1987
FR 2292037 A	18-06-1976	JP 61291699 A	22-12-1986
		SE 408714 B	02-07-1979
		AT 343778 B	12-06-1978
		AT 888875 A	15-10-1977
		AU 8685775 A	12-05-1977
		BE 835803 A	16-03-1976
		CA 1040505 A	17-10-1978
		CH 614463 A	30-11-1979
		DE 2552353 A	12-08-1976
		DK 524875 A,B,	26-05-1976
		FI 753281 A,B,	26-05-1976
		GB 1531496 A	08-11-1978
		IT 1055699 B	11-01-1982
		JP 953499 C	31-05-1979
		JP 51076306 A	01-07-1976
		JP 53035812 B	29-09-1978
		NL 7513646 A	28-05-1976
		SE 7414792 A	26-05-1976
FR 2386604 A	03-11-1978	US 4137190 A	30-01-1979
		CA 1101754 A	26-05-1981
		DE 2812170 A	05-10-1978
		GB 1566246 A	30-04-1980
		JP 53125413 A	01-11-1978

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82