

⑫ **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

④⑤ Date de publication du fascicule du brevet:  
**23.01.85**

⑤① Int. Cl.<sup>4</sup>: **C 11 D 3/395, C 11 D 17/00**

⑦① Numéro de dépôt: **82400600.1**

⑦② Date de dépôt: **01.04.82**

⑤④ **Granules d'activateur de blanchiment, leur préparation et leur utilisation dans les compositions détergentes et de blanchiment.**

③⑩ Priorité: **15.04.81 FR 8107544**

⑦③ Titulaire: **RHONE-POULENC CHIMIE DE BASE, 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie (FR)**

④③ Date de publication de la demande:  
**27.10.82 Bulletin 82/43**

⑦② Inventeur: **Aouni, Larbi, 185, Rue Duguesclin, F-69003 Lyon (FR)**  
Inventeur: **Michel, Max, 14 bis, Boulevard des Belges, F-69006 Lyon (FR)**

④⑤ Mention de la délivrance du brevet:  
**23.01.85 Bulletin 85/4**

⑧④ Etats contractants désignés:  
**AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE**

⑦④ Mandataire: **Dutruc-Rosset, Marie-Claude et al, RHONE POULENC RECHERCHES Service Brevets Chimie et Polymères 25, Quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR)**

⑤⑥ Documents cités:  
**FR - A - 1 258 675**  
**FR - A - 2 109 941**  
**FR - A - 2 460 997**

**Le dossier contient des informations techniques présentées postérieurement au dépôt de la demande et ne figurant pas dans le présent fascicule.**

**EP 0 063 512 B1**

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

## Description

La présente invention se rapporte à des granulés d'activateur de blanchiment enrobé, au procédé d'enrobage et de granulation dudit activateur et à l'emploi des granulés obtenus dans ou avec des compositions détergentes et de blanchiment.

5 Plus précisément, l'invention a pour objet de granulés de N,N,N',N'-tétraacétyléthylènediamine enrobée, leur préparation et leur emploi en détergence.

Dans l'exposé qui suit de la présente invention, il convient d'entendre:

- par tétraacétyléthylènediamine: la N,N,N',N'-tétraacétyléthylènediamine;
- 10 — par »percomposé«, un sel qui libère un peroxyde d'hydrogène en solution aqueuse, comme il en est par exemple des perborates, percarbonates, persilicates et perphosphates de métaux alcalins;
- par »composition détergente«, dénommée aussi »lessive«: un produit solide contenant au moins un tensio-actif organique, au moins un percomposé et au moins un builder qui est un adjuvant de détergence dont l'une des fonctions est de séquestrer les ions responsables de la dureté de l'eau;
- 15 — par »matières textiles«: aussi bien les fibres naturelles, artificielles et/ou synthétiques que les produits manufacturés à partir de celles-ci.
- par »granulométrie«: l'expression de tailles des particules par leur diamètre moyen. On définit le diamètre moyen comme étant un diamètre tel que 50% en poids des particules ont un diamètre supérieur ou inférieur au diamètre moyen.

20

Les compositions détergentes classiques utilisées pour le lavage des matières textiles comprennent un tensio-actif (anionique, non-ionique, cationique ou amphotère), un builder et un percomposé de blanchiment.

25

Il est bien connu que les percomposés et en particulier les perhydrates libèrent, en milieux aqueux et sous certaines conditions, une quantité d'eau oxygénée qui, grâce à son pouvoir oxydant, permet l'élimination de certaines tâches colorées.

Les percomposés utilisés dans les compositions détergentes ne présentent une activité oxydante suffisante qu'à des températures en général supérieures à 60° C.

30

Pour accroître l'effet de blanchiment à basse température de la composition détergente ou de blanchiment, on a préconisé d'ajouter à celle-ci, un activateur organique du percomposé. L'activateur réagit avec l'eau oxygénée libérée par le percomposé, pour former dans le milieu lessiviel, un agent de blanchiment actif à plus basses températures, par exemple entre 20 et 60° C.

35

Parmi les activateurs organiques connus, la tétraacétyléthylènediamine s'est révélée particulièrement efficace. Malheureusement, cet activateur présente des problèmes de stabilité au stockage lorsqu'il est incorporé dans les compositions détergentes. Au contact des autres constituants de la composition détergente, substances alcalines, percomposé, et composés hydratés, l'activateur a tendance à s'hydrolyser et à se perhydrolyser. Cette décomposition partielle entraîne l'apparition d'odeurs piquantes et de coloration ainsi qu'une diminution de son pouvoir de blanchiment.

40

Pour pallier ces inconvénients, on a cherché à protéger la tétraacétyléthylènediamine à l'aide d'un enrobage qui l'isolerait des autres constituants susceptibles de provoquer sa dégradation.

De nombreux impératifs président au choix de l'agent d'enrobage à savoir:

- il doit être solide à la température ambiante et doit donc avoir un point de fusion supérieur à 40° C;
- 45 — il doit être inerte vis-à-vis de l'activateur et des composants habituels des compositions détergentes;
- il doit être soluble ou dispersable dans le bain de lavage;
- il doit faciliter le passage en solution de la tétraacétyléthylènediamine et n'apporter aucun retard à sa dissolution;
- il ne doit pas diminuer les pouvoirs détergents et de blanchiment des bains de lavage;
- 50 — il est préférable qu'il ait une activité particulière en détergence et par conséquent, préexiste dans les compositions détergentes;
- il est préférable qu'il soit bon marché.

55 En plus de ces différentes conditions auxquelles doit satisfaire l'agent d'enrobage, il est à noter que la nature de l'agent d'enrobage joue sur les caractéristiques des granulés à obtenir. Par conséquent, le choix de l'agent d'enrobage doit aussi tenir compte des qualités exigées des granulés et qui sont les suivantes:

- 60 — les granulés obtenus doivent libérer les cristaux de la tétraacétyléthylènediamine dès le début du cycle de lavage pour former les ions de l'acide peracétique, le plus rapidement dans le bain lessiviel;
- les granulés doivent être bien liés et avoir des propriétés mécaniques suffisantes pour ne pas être désintégrés prématurément au cours de la fabrication de la composition détergente et de sa

- manipulation, en particulier, conditionnement et transport;
- enfin les granulés doivent avoir une composition telle que la quantité d'agent d'enrobage introduit dans la composition détergente ne provoque pas un déséquilibre de sa formulation conduisant alors à des effets secondaires non recherchés tels que, par exemple, la redéposition ou un mauvais contrôle des mousses.

5

Il y a donc, aussi, une difficulté à résoudre au niveau de la composition des granulés à obtenir qui, d'une part implique une quantité minimum d'agent d'enrobage pour ne pas déséquilibrer la composition détergente et d'autre part, une quantité maximum d'agent d'enrobage pour accroître l'effet liant et les propriétés mécaniques et obtenir une protection efficace de la tétraacétyléthylènediamine.

10

Il y a également, une difficulté à vaincre au niveau de la fabrication des granulés à forte teneur en tétraacétyléthylènediamine. En effet, cette dernière ne présente aucune propriété »d'auto-agglomération«, et il est nécessaire de mettre en œuvre un agent d'enrobage ayant des propriétés liantes et le problème de la granulation de la tétraacétyléthylènediamine sera d'autant plus difficile à résoudre que la quantité d'agent d'enrobage sera faible.

15

Il ressort de tout ce qui précède que le choix de l'agent d'enrobage est délicat afin d'obtenir une bonne protection de la tétraacétyléthylènediamine, au cours du stockage, pour lui conserver au maximum son activité de blanchiment.

On a proposé depuis longtemps d'utiliser différents types d'enrobage de la tétraacétyléthylènediamine. C'est ainsi que le brevet français 2 281 160 décrit à titre de substances d'enrobage, les acides gras à longue chaîne comme les acides myristique, stéarique, les acides gras de suif hydrogénés, des cires acides ou des cires de paraffine oxydées. L'inconvénient de l'emploi de ces substances organiques est l'obtention de granulés d'une manipulation souvent malaisée du fait de la nature physique de la matière liante. De plus, il est noté un retard à la formation des ions de l'acide peracétique.

20

Par ailleurs, le brevet français 2 109 941 décrit des compositions granulaires contenant de 5 à 50% en poids de l'activateur de blanchiment qui est le tétraacétylglycoluryle et de 95 à 50% en poids d'une matière d'enrobage comprenant le triphosphate de sodium. La quantité utilisée de l'agent liant étant importante, il n'est pas possible d'obtenir des granulés à forte concentration en activateur.

25

Il est aussi décrit dans le brevet français n° 2 460 997 des »composés particuliers« contenant 10 à 90% en poids de tétraacétyléthylène diamine associée à un agent de granulation qui est, de préférence, un mélange de triphosphate de sodium et de triphosphate de potassium. Il est indiqué dans la description que la carboxyméthylcellulose peut être aussi utilisée comme agent d'enrobage.

30

La présente invention se propose de fournir de granulés de tétraacétyléthylènediamine enrobée satisfaisant à toutes les conditions énumérées précédemment et évitant les inconvénients précités.

Il a maintenant été trouvé et c'est ce qui constitue un des objets de la présente invention, un activateur de blanchiment sous forme granulée comprenant de la tétraacétyléthylènediamine et un agent d'enrobage comprenant au moins un polyphosphate de métal alcalin et un dérivé de cellulose de métal alcalin, caractérisé par le fait qu'il est composé:

35

- de 55 à 90% en poids de tétraacétyléthylènediamine;
- de 10 à 45% en poids de l'agent d'enrobage.

40

La protection de la tétraacétyléthylènediamine sous la forme des granulés de l'invention, permet de supprimer la dégradation de celle-ci au cours du stockage et n'altère en aucune façon les qualités activatrices de la tétraacétyléthylènediamine sur les percomposés.

45

De plus, on a constaté de manière inattendue que la vitesse de dissolution de la tétraacétyléthylènediamine granulée et enrobée selon l'invention est supérieure à la vitesse de dissolution de la tétraacétyléthylènediamine seule. L'intérêt pratique de l'invention est donc d'obtenir très rapidement la formation des ions de l'acide peracétique, dans le milieu lessiviel.

Enfin, on note que l'incorporation de la tétraacétyléthylènediamine dans les compositions détergentes est facilitée en raison de la possibilité de réaliser le mélange à sec des granulés de l'invention avec les autres constituants de la composition détergente.

50

Un autre objet de la présente invention est le procédé de préparation du dit activateur de blanchiment sous forme granulée caractérisé par le fait que l'on effectue un mélange pulvérulent de la tétraacétyléthylènediamine et du polyphosphate de métal alcalin et que l'on pulvérise sur le lit mobile ainsi formé une solution d'un dérivé de cellulose de métal alcalin.

55

On mentionnera, dès maintenant, que par »solution« in désigne aussi bien une solution qu'une dispersion du dérivé cellulosique.

On précisera, ci-après, la nature et les caractéristiques des composants intervenant dans les granulés de l'invention.

60

La tétraacétyléthylènediamine à traiter se présente sous forme de particules ayant une granulométrie comprise entre 0,02 et 0,25 mm et de préférence entre 0,05 et 0,15 mm. Il est préférable que la tétraacétyléthylènediamine utilisée présente la granulométrie précitée car si les particules sont trop petites, il y a formation de poussières indésirables et si les particules sont trop grosses, il risque d'y avoir des problèmes à l'agglomération et lors de l'emploi en détergence, la dissolution de la tétraacé-

65

tyléthylènediamine sera freinée. La granulométrie de la tétraacétyléthylènediamine est déterminée d'une manière courante, par exemple, par tamisage à sec, par sédimentation ou par comptage direct des particules à l'aide d'un compteur COULTER® basé sur l'enregistrement de perturbations conductimétriques qui accompagnent le passage des particules à travers un diaphragme de dimension donnée.

5 Comme agents d'enrobage, on fait appel aux polyphosphates de métaux alcalins, de préférence, aux polyphosphates de sodium. Conviennent à l'invention, le pyrophosphate de sodium, le pyrophosphate acide de sodium et le triphosphate de sodium. Ces sels sont mis en œuvre, de préférence, sous forme anhydre.

10 Parmi les polyphosphates de sodium précités, on choisit d'une manière préférentielle, le triphosphate de sodium. On l'utilise sous sa forme commerciale qui contient des impuretés des métaux tels que le fer, le cuivre, le nickel. Généralement, la quantité des ions métalliques n'excède pas 200 p. p. m. On préfère employer un triphosphate de sodium ayant une teneur réduite en impuretés métalliques, par exemple, comprise entre 20 et 100 p. p. m.

15 Pour ce qui est de la granulométrie du triphosphate de sodium, déterminée de manière identique à celle de la tétraacétyléthylènediamine, elle se situe entre 0,02 et 0,08 mm, ce qui correspond au triphosphate de sodium d'usage courant en détergence.

Le deuxième composant intervenant dans l'agent d'enrobage est de nature organique puisqu'il s'agit d'un dérivé de la cellulose. A ce titre, on peut citer la carboxyméthylcellulose, la méthylcellulose, ou l'hydroxyéthylcellulose.

20 Ces dérivés de la cellulose sont mis en œuvre préférentiellement sous la forme de leur sel de sodium.

La carboxyméthylcellulose de sodium constitue une matière première de choix. Il n'est exigé aucune caractéristique précise de granulométrie puisqu'elle est mise en œuvre sous la forme d'une solution aqueuse.

25 On fait appel selon l'invention à la carboxyméthylcellulose de sodium couramment utilisée en détergence. Elle présente un degré de substitution variant de 0,5 à 0,7: le degré de substitution exprimant le nombre moyen de radicaux carboxyles fixés sur chaque maillon de la chaîne cellulosique. Pour ce qui est de son degré de polymérisation et qui traduit la longueur de la chaîne cellulosique et détermine la viscosité, il sera déterminé de telle sorte que l'on obtienne une solution ayant la viscosité souhaitée que l'on précisera plus loin.

30 Les différents composants définis ci-dessus interviennent en quantités telles que l'on obtienne des granulés d'activateur de blanchiment ayant la composition suivante:

- de 55 à 90% en poids de tétraacétyléthylènediamine;
- 35 — de 10 à 45% en poids de l'agent d'enrobage.

40 Le triphosphate de sodium et la carboxyméthylcellulose de sodium étant choisis préférentiellement comme agent d'enrobage, on va définir leurs proportions utilisées, mais il va sans dire que les valeurs données ci-après conviennent également lorsque l'on emploie un autre polyphosphate ou un autre dérivé de la cellulose.

45 La quantité de carboxyméthylcellulose de sodium mise en œuvre dans l'agent d'enrobage, exprimée par le rapport pondéral (carboxyméthylcellulose de sodium/tétraacétyléthylènediamine) peut varier dans un intervalle dont les bornes sont fixées de la manière qui suit: la borne inférieure est déterminée de telle sorte que les granulés obtenus possèdent les propriétés de résistance mécanique exigées et la borne supérieure est définie en fonction d'au moins deux paramètres à respecter: à savoir, d'une part, un paramètre d'ordre physico-chimique qui oblige à écarter un excès de carboxyméthylcellulose de sodium qui risquerait de retarder la libération de la tétraacétyléthylènediamine et la formation des ions d'acide peracétique et d'autre part, une contrainte de procédé au niveau de la fabrication des granulés qui nécessiterait, alors, la mise en œuvre d'une plus grande quantité d'eau qui devrait être éliminée par séchage et qui gênerait, voire même, rendrait impossible la granulation. La quantité de carboxyméthylcellulose de sodium est choisie de telle sorte que ledit rapport varie de 1/100 à 1/10 de préférence de 1/30 à 1/15.

50 La quantité de triphosphate de sodium engagée, exprimée par le rapport pondéral (triphosphate de sodium/tétraacétyléthylènediamine) n'est pas critique et peut varier dans de larges limites. Cependant, elle est fonction des quantités de tétraacétyléthylènediamine et de carboxyméthylcellulose de sodium et sera donc fixée afin que son rapport pondéral avec la tétraacétyléthylènediamine varie de 1/10 à 1/1, le préférence entre 1/4 à 2/3.

On donne, ci-après, à titre d'exemples, les compositions préférées des granulés de l'invention: (les pourcentages sont exprimés en poids de matières sèches):

- 60 — de 60 à 75% en poids de tétraacétyléthylènediamine
- au moins 20% en poids de triphosphate de sodium;
- de 2 à 4% en poids de carboxyméthylcellulose de sodium.

65 Pour ce qui est du procédé de préparation des granulés de l'invention, on a trouvé qu'il était

profitable de réaliser l'enrobage en même temps qu'une agglomération conduisant directement à des granulés convenant à l'addition dans les compositions détergentes.

Le procédé de l'invention consiste à faire d'abord le mélange pulvérulent de la tétraacétyléthylènediamine et du polyphosphate de métal alcalin, de préférence de sodium amenés à la granulométrie souhaitée et dans le rapport convenable, de déverser le mélange obtenu sur tout dispositif permettant de constituer un lit mobile, sur lequel est pulvérisée une solution du dérivé de cellulose de métal alcalin, de préférence sous forme sodée.

5

On décrit, ci-après, le procédé de préparation des granulés de l'invention en choisissant comme agent d'enrobage le triphosphate de sodium et la carboxyméthylcellulose de sodium, mais ce procédé peut être aisément adapté par l'homme de métier lorsqu'on utilise un autre polyphosphate ou un autre dérivé de la cellulose.

10

Selon un mode d'exécution préférentiel de l'invention, permettant l'obtention en continu et de façon industrielle des granulés d'activateur de blanchiment, on opère de la façon suivante:

On commence par préparer un mélange pulvérulent homogène de tétraacétyléthylènediamine et de triphosphate de sodium. Pour ce faire, les deux composants précités ayant la granulométrie souhaitée, sont tout d'abord pesés et introduits dans un mélangeur. On utilise un mélangeur qui peut être tout appareil permettant l'obtention d'un mélange à sec, sans destruction de la granulométrie. Conviennent pour cette opération, les mélangeurs à tambour tournant ou les mélangeurs tournants en Y, ou les mélangeurs du type trémimélangeuse.

15

On déverse ensuite le mélange obtenu dans un appareil à granuler qui peut être un granulateur à tambour tournant ayant une charge importante en mouvement.

20

Une illustration de ce type d'appareil employé d'une manière préférentielle, est un drageoir à bol cylindrique équipé de dispositifs d'introduction et d'évacuation de la poudre et muni également d'un dispositif de pulvérisation de liquide sous pression. Le drageoir a un bol dont l'inclinaison de l'axe de rotation est, de préférence, de 43 à 45° par rapport à l'horizontale.

25

On introduit dans le drageoir une charge constituée par la tétraacétyléthylènediamine et du triphosphate de sodium, de 30 à 100 kg par m<sup>3</sup> de drageoir, de préférence, de 40 à 80 kg par m<sup>3</sup> de drageoir.

On maintient le mélange pulvérulent en mouvement grâce à la rotation du drageoir: la vitesse de rotation du drageoir est telle que la vitesse tangentielle du bol de drageoir est de 0,5 à 3 m/s, de préférence, de 1 à 2 m/s.

30

Par ailleurs, on réalise la préparation de la solution de carboxyméthylcellulose de sodium qui sera pulvérisée. Pour préparer ladite solution, on cherche à utiliser la quantité minimum d'eau afin d'éviter ou de minimiser l'opération de séchage. La quantité d'eau à mettre en œuvre est fonction de la concentration de la carboxyméthylcellulose de sodium à obtenir qui ne doit pas être trop élevée car on obtiendrait une viscosité trop importante empêchant toute pulvérisation. Cette concentration sera définie de telle sorte que l'on obtienne une solution à pulvériser de viscosité finale inférieure à 0,2 Pa · s: la viscosité de 0,2 Pa · s correspond à une mesure effectuée à 50° C au viscosimètre à cisaillement sur une solution à 5%: le gradient de vitesse choisi pour la mesure se situe entre 25 s<sup>-1</sup> et 200 s<sup>-1</sup>.

35

D'une manière préférentielle, on emploie une solution de carboxyméthylcellulose de sodium ayant une viscosité comprise entre 100 et 0,15 Pa · s.

40

Généralement, en employant une carboxyméthylcellulose de sodium de qualité »détergence«, on prépare des solutions contenant de 2 à 10% de préférence de 3 à 8% en poids de carboxyméthylcellulose de sodium.

La solution de carboxyméthylcellulose de sodium à pulvériser est préparée et maintenue à une température située de préférence entre 30 et 80° C à l'aide d'un dispositif de chauffage approprié.

45

On effectue la pulvérisation de la solution de carboxyméthylcellulose de sodium, sur le mélange pulvérulent par l'intermédiaire d'une buse de pulvérisation sous pression de 2 à 10 bars, de préférence de 4 à 5 bars.

La durée de la pulvérisation est fonction de la quantité de carboxyméthylcellulose de sodium que l'on désire introduire dans les granulés.

50

Les granulés finis sont prélevés du bol du drageoir à l'aide d'un dispositif d'évacuation tel qu'une râcle ou autre type. On obtient une poudre humide ayant une teneur en eau de 20 à 40%, de préférence, de 25 à 35%.

On travaille de manière avantageuse en continu. Pour ce faire, on alimente en continu le drageoir de façon à obtenir un temps de séjour moyen des granulés dans le drageoir de 10 à 60 minutes et l'on évacue au fur et à mesure les granulés obtenus grâce à un dispositif d'évacuation approprié.

55

Les granulés obtenus subissent ensuite un simple criblage et par cette seule opération, ils acquièrent la granulométrie souhaitée pour leur utilisation.

Généralement, on souhaite afin qu'il n'y ait pas de ségrégation des granulés au cours du stockage des lessives, une répartition granulométrique telle que le diamètre des granulés s'échelonne de 0,4 à 2,0 mm et, de préférence, de 0,6 à 1,2 mm.

60

Selon le procédé de l'invention, les fines particules restent dans le drageoir. Par contre, les gros granulés qui constituent le refus du criblage sont broyés par tout appareil convenable et recyclés dans le drageoir.

65

A titre illustratif, on peut mentionner que le criblage peut être réalisé par un simple passage sur une grille tournante ou oblique ayant une ouverture de mailles adéquate.

Le procédé d'enrobage et de granulation selon l'invention permet de par le choix des granulométries des matières pulvérulentes et de par l'opération de criblage succédant à la granulation, d'obtenir

Après cette opération de sélection granulométrique, les granulés sont séchés dans un courant d'air chaud généralement de 30 à 60° C.

Le séchage peut être effectué d'une manière quelconque. On peut, par exemple, procéder à un séchage-tunnel par déplacement des granulés déposés sur un tapis roulant à contre-courant d'air chaud. On peut également sécher les granulés dans un four, par exemple, à sole tournante.

On choisira l'appareil de séchage de telle sorte que les granulés ne soient pas désagrégés au cours du séchage.

Les granulés faisant l'objet de l'invention ont une granulométrie régulière, de bonnes propriétés mécaniques, et peuvent être facilement incorporés dans les compositions détergentes et de blanchiment.

L'introduction des granulés conformes à l'invention dans les compositions détergentes et de blanchiment se fait, généralement, en post-addition sur la composition détergente séchée après atomisation, par simple mélange à sec.

En plus de leur mise en œuvre dans les compositions détergentes et de blanchiment, les granulés de l'invention peuvent être additionnés directement au bain de lavage comprenant une composition détergente et de blanchiment contenant un percomposé dans le cas d'une utilisation industrielle.

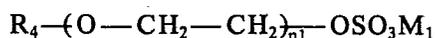
Les compositions détergentes auxquelles les granulés de blanchiment peuvent être incorporés, comprennent en plus du percomposé servant au blanchiment, au moins un tensio-actif anionique, non ionique, cationique, amphotère et au moins un builder.

Comme exemples de percomposés de blanchiment susceptibles d'être utilisés, il convient de citer notamment le perborate de sodium tétrahydraté qui est le composé le plus couramment employé, de même que divers autres percomposés classiques, tels que le perborate de sodium monohydraté, le percarbonate de sodium, le persulfate de sodium et les perphosphates de sodium.

Pour le choix de l'agent tensio-actif, on peut se reporter, entre autres, à l'encyclopédie «Encyclopedia Chemical Technology — Kirk OTHMER — volume 19» ou aux différents ouvrages de la Série Surfactant Sciences Series, Marcel DEKKER Inc — Vol. 1: Nonionic Surfactants de Martin J. SCHICK; Vol. 4: Cationic Surfactants de Eric JUNGGERMANN; Vol. 7: Anionic Surfactants de Warner M. LINFIELD.

Comme exemples d'agents tensio-actifs anioniques utilisables, on peut citer:

- les savons de métaux alcalins tels que les sels sodiques ou potassiques d'acides gras saturés ou insaturés ayant de 8 à 24 atomes de carbone et de préférence de 14 à 20 ou des dérivés d'acides aminocarboxyliques comme le N-lauryl sarconisate de sodium, le N-acylsarconisate de sodium.
- les sulfonates alcalins tels que les alcoylsulfonates, les arylsulfonates ou les alcoylarylsulfonates; en particulier les alcoylbenzènesulfonates de formule  $R_1-C_6H_4-SO_3M_1$  dans laquelle le radical  $R_1$  est un radical alcoyle linéaire ou ramifié contenant de 8 à 13 atomes de carbone tel que par exemple un radical nonyle, dodécyle, tridécyle et  $M_1$  représente un atome de sodium, de potassium, un radical ammonium, de la diéthanolamine ou de la triéthanolamine; les alcoyl-naphthalènesulfonates tels que le nonylnaphthalènesulfonate de sodium. D'autres sulfonates peuvent être employés tels que les N-acyl, N-alcoyltaurates de formule  $R_2-CO-N(R_2')-CH_2-CH_2-SO_3Na$  où  $R_2$  est un radical alcoyle ayant de 11 à 18 atomes de carbone et  $R_2'$  est un radical méthyle, éthyle: comme par exemple le N-oléoyl, N-méthyltaurate ou le N-palmitoyl, N-méthyltaurate de sodium.
- les esters  $\beta$ -sulfoéthyliques des acides gras par exemple des acides laurique, myristique, stéarique: les oléfino-sulfonates contenant de 12 à 24 atomes de carbone, obtenus par sulfonation à l'aide d'anhydride sulfurique d' $\alpha$ -oléfine comme le dodécène-1, le tétradécène-1, l'hexadécène-1, l'octadécène-1, l'eicosène-1, le tétracosène-1.
- les sulfates et les produits sulfatés: parmi les sulfates d'alcoyle répondant à la formule  $R_3OSO_3M_1$ , on peut citer ceux où le radical  $R_3$  est un radical lauryle, cétyle, myristyle et  $M_1$  ayant la signification donnée précédemment: les huiles et graisses naturelles sulfatées; le sel disodique de l'acide oléique sulfaté; les alcools gras polyoxyéthylénés et sulfatés de formule

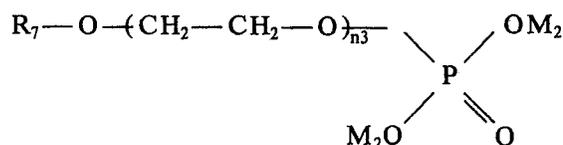


dans laquelle le radical  $R_4$  est un radical alcoyle contenant de 6 à 16 atomes de carbone tel que par exemple un radical myristyle ou un radical alcoyle linéaire ou ramifié comme par exemple un radical hexyle, octyle, décyle, dodécyle,  $n_1$  est le nombre de moles d'oxyde d'éthylène pouvant varier de 1 à 4 et  $M_1$  ayant la signification donnée précédemment; les alcoylphénols polyoxyéthylénés et sulfatés de formule

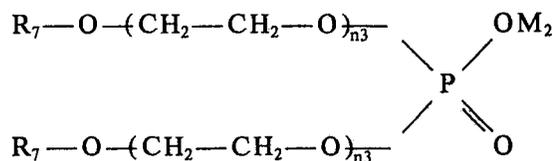


dans laquelle le radical  $R_5$  est un radical alcoyle linéaire ou ramifié contenant de 8 à 13 atomes de carbone tel que par exemple un radical octyle, nonyle, dodécyle,  $n_2$  est le nombre de moles d'oxyde d'éthylène pouvant varier de 1 à 6 et  $M_1$  ayant la signification donnée précédemment.

- les esters primaires et secondaires de l'acide orthophosphorique ou l'un de ses sels qui peuvent être représentés pour les phosphates d'alcoyle par la formule  $(R_6O) PO (OM_2)_2$  et pour les phosphates de dialcoyle par la formule  $(R_6O)_2 PO (OM_2)$  dans lesquelles le radical  $R_6$  est un radical alcoyle linéaire ou ramifié contenant de 6 à 12 atomes de carbone et  $M_2$  représente un atome d'hydrogène, de sodium ou de potassium. A titre d'exemples de radical  $R_6$ , on peut citer le n-hexyle, n-octyle, n-éthylhexyle, diméthylhexyle, n-décyle, diméthyl-octyle, triméthylheptyle, triméthylnonyle.
- les mono- ou diesters de l'acide orthophosphorique ou l'un de ses sels, polyoxyéthylénés qui peuvent être représentés pour les phosphates d'alcoyle polyoxyéthylénés par la formule



et pour les phosphates de dialcoyle polyoxyéthylénés par la formule



dans lesquelles le radical  $R_7$  représente un radical alcoyle linéaire ou ramifié ayant de 6 à 12 atomes de carbone, un radical phényle, un radical alcoylphényle avec une chaîne alcoyle ayant de 8 à 12 atomes de carbone,  $n_3$  est le nombre d'oxyde d'éthylène pouvant varier de 2 à 8 et  $M_2$  ayant la signification donnée précédemment. Comme exemples de radical  $R_7$ , on peut nommer le radical hexyle, octyle, décyle, dodécyle, nonylphényle.

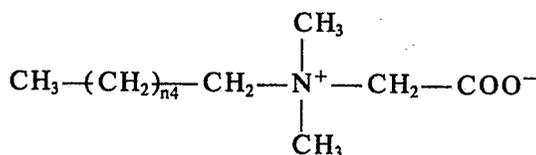
Comme agents tensio-actifs non ioniques, on peut faire appel d'une manière générale à des composés obtenus par condensation d'oxyde d'alcoylène avec un composé organique qui peut être aliphatique ou alcoylaromatique. Les tensio-actifs non ioniques appropriés sont:

- les alcoylphénols polyoxyéthylénés par exemple les produits de condensation d'oxyde d'éthylène à raison de 5 à 25 moles par mole d'alcoylphénol, le radical alcoyle étant droit ou ramifié et contenant de 6 à 12 atomes de carbone. On peut citer tout particulièrement le nonylphénol condensé avec environ 10 à 30 moles d'oxyde d'éthylène par mole de phénol, le dinonylphénol condensé avec 15 moles d'oxyde d'éthylène par mole de phénol, le dodécylphénol condensé avec 12 moles d'oxyde d'éthylène par mole de phénol.
- les alcools aliphatiques polyoxyéthylénés résultant de la condensation avec l'oxyde d'éthylène à raison de 5 à 30 moles d'oxyde d'éthylène, d'alcools gras linéaires ou ramifiés contenant de 8 à 22 atomes de carbone: par exemple le produit de condensation d'environ 15 moles d'oxyde d'éthylène avec 1 mole de tridécanol ou d'alcool de coprah: l'alcool myristylique condensé avec 10 moles d'oxyde d'éthylène.
- les amides carboxyliques tels que par exemple le diéthanolamide d'acides gras éventuellement polyoxyéthylénés comme l'acide laurique ou de l'huile de coco,
- les alcools polyoxyéthylénés et polyoxypropylénés: une illustration de ce type de tensio-actifs sont les produits bien connus vendus sous la marque «PLURONICS». On les obtient à partir de polypropylèneglycols eux-mêmes insolubles dans l'eau ou à partir d'alcools aliphatiques inférieurs contenant de 1 à 8 de préférence de 3 à 6 atomes de carbone que l'on a condensé avec de l'oxyde de propylène et qui sont aussi insolubles dans l'eau. Ces dérivés insolubles dans l'eau de l'oxyde de propylène sont rendus solubles par réaction avec l'oxyde d'éthylène.

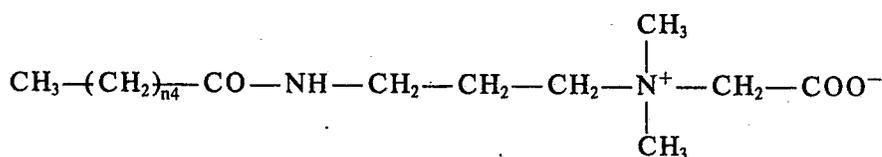
A titre d'agents cationiques, on peut mettre en œuvre des diamines telles que celles du type  $R_8 NH C_2H_4 NH_2$  dans lesquelles  $R_8$  est un radical alcoyle contenant de 12 à 22 atomes de carbone, par exemple la N-aminoéthyl-2 stéarylamine et la N-aminoéthyl-2 myristylamine; des amido-amines telles celles du type  $R_9 CO NH C_2H_4 NH_2$  dans lesquelles  $R_9$  est un radical alcoyle contenant de 9 à 20 atomes de carbone, par exemple le N-aminoéthyl-2 stéarylamine et le N-aminoéthyl-2 myristylamine: des composés d'ammonium quaternaire dans lesquels, notamment, l'un des radicaux fixés sur l'atome

d'azote est un radical alcoyle de 1 à 3 atomes de carbone, y compris ces radicaux alcoyle de 1 à 3 atomes de carbone portant des substituants inertes, par exemple halogène, acétate, méthylsulfate, etc. . . Comme exemples représentatifs de tensio-actifs du type ammonium quaternaire on citera: le chlorure d'éthyldiméthylstéarylammonium, le chlorure de benzyldiméthylstéarylammonium, le chlorure de benzyldiéthylstéarylammonium, le chlorure de triméthylstéarylammonium, le bromure de triméthylcétylammonium, le chlorure de diméthyléthylidilaurylammonium, le chlorure de diméthylpropylmyristylammonium, ainsi que les méthylsulfates et acétates correspondants.

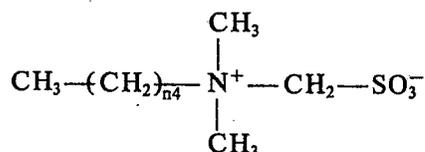
Enfin on peut faire appel à des tensio-actifs amphotères tels que les alcoyldiméthylbétaïnes de formule:



les alcoylamidopropyldiméthylbétaïnes de formule:



les alcoyltriméthylsulfobétaïnes de formule:



dans lesdites formules n4 est compris entre 9 et 16.

Les divers tensio-actifs anioniques, non-ioniques, cationiques, amphotères énumérés ci-dessus non limitativement peuvent être utilisés seuls ou en mélange.

Parmi les tensio-actifs précités, les alcoylbenzènesulfonates de sodium, le stéarate de sodium, les sulfates d'alcools gras, les sulfates d'alcools gras polyoxyéthylénés et les alcools gras polyoxyéthylénés, les alcools gras polyoxyéthylénés et polyoxypropylénés, conviennent tout particulièrement bien et sont mis en œuvre d'une manière préférentielle dans les compositions détergentes.

Les compositions détergentes peuvent contenir en outre des builders dont une des fonctions est de séquestrer les ions calcium et magnésium présents dans l'eau.

Comme exemples de sels adjuvants alcalins utilisables dans cette fonction, on peut citer les carbonates, les silicates, les phosphates et les polyphosphates. Plus précisément, on citera le triphosphate de sodium, le pyrophosphate de sodium et de potassium, l'orthophosphate de sodium.

A titre de builders conviennent également les silicates naturels d'alumine ou contenant entre autres de l'alumine tels que la bentonite ou la vermiculite; les zéolithes synthétiques du type A.

On peut également mettre en œuvre des sels adjuvants alcalins organiques comme:

- les acides aminopolycarboxyliques mis en œuvre de préférence sous forme de sels alcalins, généralement sous forme de sels de sodium. On citera comme exemples, l'acide nitrilotriacétique, l'acide éthylènediaminetétraacétique l'acide N-hydroxyéthyléthylènediaminetriacétique. Conviennent également l'acide diéthylènetriaminepentaacétique et les homologues supérieurs des acides aminopolycarboxyliques mentionnés. Dans l'ensemble des composés précités, on préfère utiliser l'acide éthylènediaminetétraacétique (E. D. T. A) et l'acide diéthylènetriaminepentaacétique (D. T. P. A).
- les acides hydroxycarboxyliques éventuellement sous forme saline d'acides tels que l'acide citrique, tartrique, gluconique, saccharique, l'oxydiacétate de sodium.
- les acides phosphoniques mis en jeu préférentiellement sous forme de sels alcalins, généralement sous forme de sels de sodium ou de potassium. On peut utiliser les acides disphosphoniques et polyphosphoniques répondant aux formules suivantes (I) à (V):



5



10

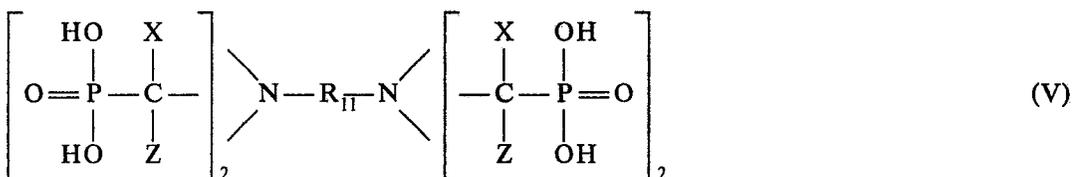


15

20



25



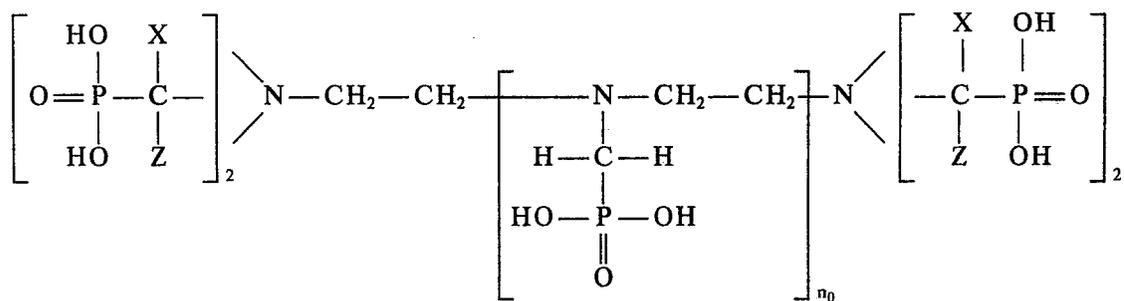
30

35

dans lesquelles R<sub>10</sub> désigne un radical alcoyle et R<sub>11</sub> un radical alcoylène ayant de 1 à 8 et de préférence 1 à 4 atomes de carbone; X et Z représentent un atome d'hydrogène ou un radical alcoyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone et Y désigne l'un des groupements suivants -OH, -NH<sub>2</sub> ou -NXR<sub>10</sub>.

On peut également faire appel à un acide phosphonique répondant à la formule suivante (VI):

40



45

50

dans laquelle n<sub>0</sub> représente un nombre de 1 à 4.

D'autres exemples appropriés d'acides phosphoniques sont décrits dans le brevet français 2 437 442.

55

On choisit, d'une manière préférentielle, les acides phosphoniques suivants: l'acide amino-tri(méthylène)phosphonique): (A. T. M. P.) l'acide éthylènediamine-tétra(méthylène)phosphonique): (E. D. T. M. P.), l'acide diéthylènetriamine-penta(méthylène)phosphonique): (D. T. P. M. P.)

Les builders nommés précédemment peuvent être utilisés seuls mais de préférence en mélange. On choisit de manière préférentielle le disilicate de sodium, le carbonate de sodium, l'orthophosphate de sodium, le pyrophosphate de sodium, le triphosphate de sodium, le sel de sodium de l'acide nitrilotriacétique.

60

Les compositions détergentes renferment généralement, outre les tensio-actifs et les builders, un certain nombre d'additifs classiques en quantité variable. Des exemples de ces ingrédients sont (par

65

exemple) des agents permettant le contrôle de la mousse tels que les polysiloxanes; des sels minéraux tels que le sulfate de sodium; des agents de blanchiment tels que l'eau oxygénée et ses hydrates, les peroxydes et les persels seuls ou en mélange avec des précurseurs de blanchiment et d'autres agents anti-redéposition tels que la carboxyméthylcellulose, la carboxyméthylhydroxyéthylcellulose, l'alcool polyvinylique, les copolymères d'acide maléique et d'éther vinylique, l'acide acrylique seul ou copolymérisé avec des monomères vinyliques et les polyesters sulfonés hydrosolubles, les polyesterpolyuréthanes hydrosolubles; des agents de fluorescence tels que des stilbènes, des furannes, des thio-phènes ainsi que de faibles quantités de parfum, des colorants et enzymes.

Les granulés d'activateur de blanchiment sont introduits dans les compositions détergentes en une quantité telle que l'on ait, environ de 1 à 10% en poids de tétraacétyléthylènediamine et de préférence, de 2 à 4%.

Le percomposé est ajouté dans les compositions détergentes à raison de 5 à 35% en poids, de préférence, 10 à 20%.

Le rapport pondéral entre la tétraacétyléthylènediamine et le percomposé peut s'échelonner de 2/3 à 1/35 et de préférence, de 1/2 à 1/20.

Les compositions détergentes contiennent au moins de 5 à 50% en poids d'un tensio-actif anionique, non-ionique, cationique, amphotère ou leurs mélanges et de 10 à 60% en poids d'un builder. D'une manière préférentielle, on met dans les compositions détergentes de 5 à 25% en poids d'un agent tensio-actif anionique, non-ionique ou leurs mélanges et de 10 à 40% en poids d'un builder.

Ci-après, on donne des exemples de compositions détergentes à titre illustratif mais non limitatif dans lesquelles peuvent être introduits les granulés de blanchiment de l'invention. Les pourcentages donnés sont exprimés en poids.

25

## COMPOSITION DETERGENTE (1)

— sulfonate d'alcoylbenzène linéaire (le radical alcoyl contenant environ 12 carbonnes)	6,2
— savon naturel de suif	4,4
30 — alcool gras contenant 18 carbonnes et portant 11 motifs d'oxyde d'éthylène	3,2
— triphosphate de sodium	41,3
— sulfate de sodium	12,7
— perborate de sodium	23,2
— carboxyméthylcellulose	0,5
35 — humidité	8,5

## COMPOSITION DETERGENTE (2)

40 — alcool gras contenant 14 carbonnes et portant 7 motifs d'oxyde d'éthylène	11
— orthophosphate de sodium	4
— pyrophosphate de sodium	10
— triphosphate de sodium	26
— disilicate de sodium	8
45 — sulfate de sodium	13
— perborate de sodium	20
— carboxyméthylcellulose	0,5
— agent régulateur de mousse (polyméthylsiloxane)	0,5
— humidité	7
50	

## COMPOSITION DETERGENTE (3)

— sulfonate d'alcoylbenzène linéaire (le radical alcoyle contenant environ 12 carbonnes)	11
55 — savon d'acide gras de coprah	10
— triphosphate de sodium	35
— disilicate de sodium	5
— sulfate de sodium	5
60 — perborate de sodium	20
— enzyme	1
— humidité	13

65

## COMPOSITION DETERGENTE (4)

— sulfonate d'alcoylbenzène linéaire (le radical alcoyle contenant environ 12 carbones)	13,5	
— stéarate de sodium	1,3	5
— alcool gras contenant 18 carbones et portant 11 motifs d'oxyde d'éthylène	3,7	
— orthophosphate de sodium	0,9	
— pyrophosphate de sodium	5,8	
— triphosphate de sodium	26,5	
— disilicate de sodium	4,5	10
— carbonate de sodium	0,6	
— sulfate de sodium	8	
— perborate de sodium	25	
— humidité	10,2	15

## COMPOSITION DETERGENTE (5)

— sulfonate d'alcoylbenzène linéaire (le radical alcoyle contenant environ 12 carbones)	9,2	20
— stéarate de sodium	6,7	
— alcool gras contenant 18 carbones et portant 11 motifs d'oxyde d'éthylène	4,8	
— orthophosphate de sodium	1,1	
— pyrophosphate de sodium	3,4	
— triphosphate de sodium	30,2	25
— disilicate de sodium	6,6	
— carbonate de sodium	1,2	
— sulfate de sodium	14,2	
— perborate de sodium	11,4	
— humidité	11,2	30

Les granulés de l'invention ont une excellente tenue au stockage dans les compositions détergentes: la tétraacétyléthylènediamine est préservée efficacement des autres composants de la composition détergente qui risqueraient de la dégrader.

Les compositions détergentes contenant les granulés d'activateur de blanchiment selon l'invention conviennent pour le lavage d'articles de toutes sortes à base de fibres naturelles, synthétiques ou artificielles et plus particulièrement pour la lavage de matières textiles à base de fibres naturelles telles que le coton éventuellement mélangées avec les autres fibres en particulier de polyester.

La concentration des granulés de blanchiment dans le bain de lavage exprimée en poids de tétraacétyléthylènediamine est telle que l'on en ait entre 0,05 et 1,00 g par litre de bain aqueux. La borne supérieure ne présente évidemment aucun caractère critique mais il est préférable de choisir une concentration se situant entre 0,1 et 0,3 g/l car des concentrations supérieures n'apportent pas d'avantage au niveau de l'efficacité des produits de l'invention.

La température du milieu aqueux qu'on utilise au cours du lavage n'est pas critique en ce sens que les granulés de blanchiment se comportent efficacement à des températures allant d'environ 20 à 100° C et de préférence, de 30 à 60° C.

Il est à noter que le lavage est effectué de manière préférentielle, à basse température du fait de la présence de la tétraacétyléthylènediamine d'autant plus que la vitesse de dissolution des granulés de tétraacétyléthylènediamine enrobée de l'invention est supérieure à la vitesse de dissolution de la tétraacétyléthylènediamine seule ce qui permet d'obtenir rapidement les ions de l'acide peracétique puis l'oxygène actif permettant d'obtenir l'effet de blanchiment.

La présente invention est illustrée de manière non limitative par des exemples de préparation des granulés de l'invention.

Ces granulés sont soumis à des tests ci-après qui mettent en évidence leurs propriétés physico-chimiques et leur efficacité de blanchiment lorsqu'ils sont introduits dans une composition détergente.

## EXEMPLES

1) Préparation de granulés de l'invention ayant la composition pondérale suivante: les pourcentages sont exprimés en poids de matières sèches.

— tétraacétyléthylènediamine	74,5%	
— triphosphate de sodium anhydre	23%	
— carboxyméthylcellulose de sodium	2,5%	65

## 0 063 512

Dans les exemples qui suivent, on prépare des granulés ayant la composition pondérale donnée ci-après, mais en mettant en jeu de la tétraacétyléthylènediamine et du triphosphate de sodium de granulométrie différente: la granulométrie du triphosphate de sodium étant toujours sensiblement plus fine que celle de la tétraacétyléthylènediamine.

5 Les granulés sont préparés selon le mode opératoire suivant:

### EXEMPLE 1

10 On prépare d'abord le mélange pulvérulent de tétraacétyléthylènediamine et de triphosphate de sodium:

- la tétraacétyléthylènediamine mise en jeu à un diamètre moyen de particules de 0,130 mm et ne contient aucune particule de diamètre supérieur à 0,300 mm;
- 15 — le triphosphate de sodium a un diamètre moyen de particules amené à 0,06 mm par broyage.

On réalise le mélange à sec de 7,5 kg de tétraacétyléthylènediamine et de 2,5 kg de triphosphate de sodium dans un mélangeur tournant en Y: l'opération dure 15 minutes.

20 On introduit 10 kg de ce mélange à sec dans un drageoir de 1 m de diamètre et dont le bol en inox est aminé d'un mouvement de rotation de 25 tours par minute.

Par ailleurs, on prépare 5 litres de solution de carboxyméthylcellulose de sodium. (BLANOSE BWS)<sup>®</sup> à 5% en poids qui sont portés à une température de 50°C: la viscosité de la carboxyméthylcellulose de sodium utilisée est de 0,12 Pa · s, lorsqu'elle est mesurée à 50°C en solution à 5% au viscosimètre à cisaillement (RHEOMAT 15)<sup>®</sup> = le gradient de vitesse utilisé est de 43 s<sup>-1</sup>.

25 On effectue la pulvérisation de cette solution, sur le mélange sec en mouvement dans le drageoir.

La solution de carboxyméthylcellulose de sodium est pulvérisée à l'aide d'une buse de pulvérisation sous une pression de 4 bars, sur le mélange pulvérulent de tétraacétyléthylènediamine et de triphosphate de sodium pendant une durée de 30 minutes environ.

30 On extrait du drageoir des granulés ayant la composition donnée précédemment, d'aspect sec et relativement solides.

On fait passer les granulés obtenus sur des tamis dont l'ouverture de maille est de 0,63 mm et 2,00 mm.

On obtient la répartition granulométrique suivante:

35	— fraction inférieure à 0,63 mm	13,6%
	— fraction comprise entre 0,63 et 2,00 mm	70,9%
	— fraction supérieure à 2,00 mm	15,5%

### 40 EXEMPLE 2

Dans cet exemple, on prépare des granulés ayant la même composition pondérale que donnée précédemment, à partir de tétraacétyléthylènediamine et de triphosphate de sodium ayant les caractéristiques suivantes:

- 45 — la tétraacétyléthylènediamine est sous la forme d'une poudre broyée dont le diamètre moyen des particules est égal à 0,050 mm, qui ne contient aucune particule de diamètre supérieur à 0,300 mm et moins de 5% de particules de diamètre inférieur à 0,010 mm.
- 50 — le triphosphate de sodium est également broyé jusqu'à obtention de particules d'un diamètre moyen de 0,030 mm et ne contient aucune particule de diamètre supérieur à 0,060 mm.

Les autres conditions sont identiques à celles de l'exemple 1.

On obtient des granulés de répartition granulométrique suivante:

55	— fraction inférieure à 0,63 mm	8,2%
	— fraction comprise entre 0,63 et 2,00 mm	75%
	— fraction supérieure à 2,00 mm	16,3%

### 60 EXEMPLE 3

On reproduit le mode de préparation des granulés décrits dans l'exemple 1 à la différence près que l'on met en œuvre de la tétraacétyléthylènediamine ayant un diamètre moyen de particules de 0,180 mm et ne contenant aucune particule de diamètre supérieur à 0,300 mm.

65

On obtient des granulés de répartition granulométrique suivante:

— fraction inférieure à 0,63 mm	15,5%	
— fraction comprise entre 0,63 et 2,00 mm	73,5%	
— fraction supérieure à 2,00 mm	11%	5

## 2) Propriétés physico-chimiques des granulés de l'invention

Les granulés préparés selon les exemples 1 à 3 sont soumis à une série de mesures et tests afin de mettre en évidence leurs propriétés physico-chimiques. Dans les différents essais, on met en œuvre la fraction granulométrique de 0,63 à 2,00 mm. 10

### a) Masse volumique apparente 15

Le poids de 1 cm<sup>3</sup> de granulés est déterminé par la pesée de 100 cm<sup>3</sup> de granulés tassés et non tassés.

Les résultats obtenus sont les suivants: 20

	Granulés exemple 1	Granulés exemple 2	Granulés exemple 3	
Granulés tassés	0,59 g/cm <sup>3</sup>	0,62 g/cm <sup>3</sup>	0,68 g/cm <sup>3</sup>	25
Granulés non tassés	0,54 g/cm <sup>3</sup>	0,58 g/cm <sup>3</sup>	0,63 g/cm <sup>3</sup>	30

### b) Solidité des granulés

On fait subir aux granulés un traitement mécanique puis on évalue leur solidité en déterminant le pourcentage des fines particules formées par tamisage au travers d'un tamis dont l'ouverture des mailles est égale aux 2/3 du diamètre du plus petit granulé. 35

La manipulation mécanique consiste à mettre 200 g de granulés dans un flacon en verre de 2 litres et de lui faire subir une rotation de 40 tours par minute pendant 1 heure.

On mesure le pourcentage des »fines« par passage à travers un tamis normalisé AFNOR® dont l'ouverture des mailles est de 0,4 mm. 40

Les pourcentages de »fines« obtenus, montrent que les granulés sont solides puisqu'une très faible partie, seulement, est détériorée.

	Granulés exemple 1	Granulés exemple 2	Granulés exemple 3	
% de »fines«	0,5	0,4	0,5	45

### c) Cinétique de libération de la tétraacétyléthylènediamine

Ce test permet d'évaluer la vitesse de formation de l'acide peracétique et de vérifier l'absence d'insolubles après »perhydrolyse et hydrolyse« totale de la tétraacétyléthylènediamine. 55

On neutralise les acides peracétique et acétique formés par perhydrolyse et hydrolyse de la tétraacétyléthylènediamine libérée de manière à maintenir le pH constant à 10.

On effectue, à titre comparatif, un essai où la tétraacétyléthylènediamine n'est pas enrobée: la tétraacétyléthylènediamine utilisée, a un diamètre moyen de particules de 0,130 mm, 0,050 mm et 0,180 mm, c'est-à-dire, la même granulométrie que celle introduite dans les granulés à tester. 60

On détermine ensuite les temps de demi-réaction (t<sub>1/2</sub>) correspondant à la formation de la moitié des quantités d'acides peracétique et acétique, par rapport à la quantité de tétraacétyléthylènediamine introduite.

D'une manière pratique, on prépare une solution à 1,58 g/l de perborate de sodium tétrahydraté qui donne un pH de 10. 65

**0 063 512**

On ajoute, à température maintenue constante (25° C et 50° C) environ exactement 0,5 g/l de tétraacétyléthylènediamine dans le cas de l'essai comparatif ou la quantité de granulés correspondante lors du test des produits de l'invention.

On additionne ensuite de la soude 0,5 N de façon à maintenir le pH à 10.

5 On dose ainsi les quantités d'acides peracétique et acétique formées.

On détermine les temps de demi-réaction suivants: (les temps de demi-réaction sont exprimés en minutes):

10		EXEMPLE 1 t 1/2 à 25° C	t 1/2 à 50° C
	Granulés de TAED enrobée	1,8	0,75
15	TAED sans enrobage	3	0,75
20		EXEMPLE 2 t 1/2 à 25° C	t 1/2 à 50° C
	Granulés de TAED enrobée	1,75	0,5
25	TAED sans enrobage	2,75	0,7
30		EXEMPLE 3 t 1/2 à 25° C	t 1/2 à 50° C
	Granulés de TAED enrobée	2,3	1
35	TAED sans enrobage	3,3	0,9

\*TAED: Tétraacétyléthylènediamine.

40 On note une nette amélioration à basse température de la vitesse de formation des acides montrant une libération rapide des cristaux de tétraacétyléthylènediamine.

De plus, on constate qu'il n'y a pas d'insolubles après hydrolyse et perhydrolyse totale.

d) Tenue au stockage

45 Le but principal de l'enrobage étant de protéger la tétraacétyléthylènediamine, au cours du stockage, de l'action des autres constituants de la composition détergente qui risquent de provoquer sa décomposition, on va mettre en évidence la tenue au stockage de la tétraacétyléthylènediamine ayant différentes granulométries et enrobée sous la forme de granulés de l'invention. A titre comparatif, un essai est effectué avec de la tétraacétyléthylènediamine non enrobée ayant la même granulométrie que celle introduite dans les granulés à tester.

50 Les granulés de l'invention ou la tétraacétyléthylènediamine non enrobée sont mélangés avec une composition détergente ayant la formulation suivante:

55	— dodécylbenzène sulfonate de sodium (ERGANOL AT3) <sup>®</sup>	25%
	— stéarate de sodium	3%
	— alcool gras contenant 18 atomes de carbone et portant 12 motifs d'oxyde d'éthylène (CEMULSOL DB 6-18) <sup>®</sup>	3%
	— alcool gras contenant 18 atomes de carbone et portant 50 motifs d'oxyde d'éthylène (CEMULSOL DB 25-17) <sup>®</sup>	2%
60	— triphosphate de sodium	27,5%
	— pyrophosphate de sodium (neutre-anhydre)	0,5%
	— orthophosphate de sodium (anhydre)	0,5%
	— disilicate de sodium	8,6%
65	— carboxyméthylcellulose de sodium (BLANOSE B.W.S) <sup>®</sup>	1,5%

**0 063 512**

— dérivé de distyrylbiphényl (azurant optique TINOPAL) <sup>®</sup>	0,4%	
— protéase alcaline (enzyme ESPERASE NOVO) <sup>®</sup>	0,3%	
— perborate de sodium tétrahydraté	15%	
— granulés de l'invention en quantité exprimée en tétraacétyléthylène diamine ou tétraacétyléthylènediamine sans enrobage	3%	5
— sulfate de sodium	qsp 100%	

Le test est effectué sur 10 échantillons de 1 g de la composition détergente définie ci-dessus contenant soit les granulés de tétraacétyléthylènediamine enrobée, soit la tétraacétyléthylènediamine sans enrobage qui est placé dans un poudrier en verre lui-même placé ouvert dans un paquet de lessive de façon à reconstituer les conditions habituelles de stockage des lessives. Le stockage est effectué à 40° C dans une atmosphère contenant 80% d'humidité relative. 10

Au bout de durées de stockage de 8, 18 et 43 jours, on retire les échantillons et l'on va doser la tétraacétyléthylènediamine en présence de tous les composants de la composition détergente et déterminer alors la perte d'activité de la tétraacétyléthylènediamine. 15

Le principe de la méthode consiste à doser l'acide peracétique formé par perhydrolyse de la tétraacétyléthylènediamine résiduelle, en milieu basique. L'acide peracétique formé mis en présence d'iodure de potassium va l'oxyder et l'iode libéré sera dosé par une solution titrée de thiosulfate de sodium. 20

Le protocole d'essai est exposé ci-dessous:

On commence par piler le contenu des poudriers au fond d'un mortier puis on procède à sa dissolution en ajoutant 15 cm<sup>3</sup> de diméthylformamide et en agitant vigoureusement le mélange obtenu pendant 20 minutes.

A la suspension obtenue, on additionne 80 cm<sup>3</sup> d'une solution à 0,15 g/l d'éthylènediaminetétra(méthylène)phosphonate) d'hexapotassium commercialisé sous la marque Dequest 2044. 25

On laisse le mélange, sous agitation, pendant 5 minutes exactement.

Ensuite, on transvase rapidement et quantitativement le mélange dans un bécher contenant 100 g de glace pilée et 10 cm<sup>3</sup> d'acide acétique glacial.

On ajoute ensuite environ 1 g d'iodure de potassium et l'on dose l'iode libéré avec une solution titrée de thiosulfate de sodium 0,1 N en présence d'empois d'amidon. 30

Les résultats obtenus sont les suivants: la perte d'activité est exprimée en pourcentage de l'activité initiale:

	Perte d'activité (en %)				35
	0 jour	8 jours	18 jours	43 jours	
<b>EXEMPLE 1</b>					
Granulés de TAED enrobée	0	— 2,6	— 7,4	— 13	40
TAED sans enrobage	0	— 35	— 50	— 64	
<b>EXEMPLE 2</b>					
Granulés de TAED enrobée	0	— 3,2	— 8,5	— 15,2	45
TAED sans enrobage	0	— 40	— 56	— 71,5	
<b>EXEMPLE 3</b>					
Granulés de TAED enrobée	0	— 2	— 6,5	— 12,5	50
TAED sans enrobage	0	— 23	— 38	— 52,1	55

\*TAED: Tétraacétyléthylènediamine.

Il ressort de l'analyse de ce tableau, que les granulés de l'invention ont une très bonne tenue au stockage et la tétraacétyléthylènediamine contenue dans les granulés est donc efficacement protégée vis-à-vis des autres constituants de la composition détergente. 60

## 3) Test de détergence

Dans ce test, on va suivre le comportement des granulés de l'invention, au cours du lavage, afin de voir s'ils n'interfèrent pas de manière néfaste sur le blanchiment.

5 On utilise des tissus salis standards avec des souillures colorées donc sensibles au blanchiment: salissure »vin« ou salissure »thé« déposée sur des éprouvettes de coton de dimensions = 10 x 12 cm (tissus provenant du laboratoire St Gall).

On procède à la mesure de la réflectance des tissus salis, avant lavage sur un appareil GARDNER® (GARDNER INSTRUMENTS).

10 Les éprouvettes de coton salies sont lavées dans un appareil vendu sous la marque LINI-TEST (ORIGINAL HANAU)® qui simule un cycle de lavage à 60° C pendant 20 minutes.

On introduit dans chaque pot 4 éprouvettes de coton et 300 cm<sup>3</sup> de la composition détergente définie pour les essais de tenue au stockage à raison de 8 g/l.

15 Après lavage, les éprouvettes sont séchées à l'air libre puis mesurées à nouveau au réflectomètre GARDNER®.

L'efficacité de blanchiment est donnée par la variation de réflectance avant et après lavage.

On obtient les résultats suivants:

	Efficacité de blanchiment Salissure »vin«	Salissure »thé«
EXEMPLE 1		
25 Granulés de TAED enrobé	24,0	14,0
TAED sans enrobage	23,8	13,6
EXEMPLE 2		
30 Granulés de TAED enrobée	23,8	14,5
TAED sans enrobage	24,1	14,0
EXEMPLE 3		
35 Granulés de TAED enrobée	23,8	13,9
40 TAED sans enrobage	22,4	13,0

\*TAED: Tétracétyléthylènediamine.

45 On remarque donc que l'agent d'enrobage et la granulométrie de la tétracétyléthylènediamine mis en jeu dans les granulés de blanchiment de l'invention, n'induisent aucun abaissement sensible de l'efficacité de blanchiment par rapport à activateur non enrobé; par ailleurs, on note que l'on obtient toujours de très bonnes performances de blanchiment quelle que soit la granulométrie de la tétracétyléthylènediamine choisie dans la fourchette définie selon l'invention.

50 En conclusion, un avantage de la présente invention est de disposer d'un procédé souple de fabrication de granulés à forte teneur en tétracétyléthylènediamine supérieure à 55% en poids qui permet de granuler et d'enrober n'importe quel type de tétracétyléthylènediamine de granulométrie comprise entre 0,02 et 0,25 mm tout en conduisant toujours à des granulés ayant une bonne tenue au stockage et une bonne efficacité de blanchiment.

55

#### Revendications pour les Etats contractants: BE, CH, DE, FR, GB, IT, LI, LU, NL, SE

60 1. Activateur de blanchiment sous forme granulée comprenant de la tétracétyléthylènediamine et un agent d'enrobage comprenant au moins un polyphosphate de métal alcalin et un dérivé de cellulose de métal alcalin, caractérisé en ce qu'il est composé:

- de 55 à 90% en poids de tétracétyléthylènediamine
- de 10 à 45% en poids de l'agent d'enrobage

65

2. Granulés selon la revendication 1, caractérisés par le fait que l'agent d'enrobage comprend du triphosphate de sodium et de la carboxyméthylcellulose de sodium.

3. Granulés selon la revendication 2, caractérisés par le fait que l'agent d'enrobage comprend du triphosphate de sodium en une quantité telle que son rapport pondéral avec la quantité de tétraacétyléthylènediamine engagée varie de 1/10 à 1/1, de préférence de 1/4 à 2/3, et de la carboxyméthylcellulose de sodium, en une quantité telle que son rapport pondéral avec la quantité de tétraacétyléthylènediamine engagée varie de 1/100 à 1/10, de préférence de 1/30 à 1/15.

4. Granulés selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisés par le fait qu'ils comprennent:

- de 60 à 75% en poids de tétraacétyléthylènediamine
- au moins 20% en poids de triphosphate de sodium
- de 2 à 4% en poids de carboxyméthylcellulose de sodium.

5. Granulés selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisés par le fait que la tétraacétyléthylènediamine a une granulométrie comprise entre 0,02 et 0,25 mm, de préférence entre 0,05 et 0,15 mm.

6. Granulés selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisés par le fait que le triphosphate de sodium a une granulométrie comprise entre 0,02 et 0,08 mm.

7. Granulés selon la revendication 6, caractérisés par le fait que le triphosphate de sodium a une teneur d'ions métalliques des métaux tels que le fer, le cuivre, le nickel n'excédant pas 200 p. p. m., de préférence comprise entre 20 et 100 p. p. m.

8. Granulés selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisés par le fait qu'ils ont un diamètre s'échelonnant de 0,4 à 2,0 mm, de préférence de 0,6 à 1,2 mm.

9. Procédé de préparation d'activateur de blanchiment sous forme granulée selon l'une des revendications 1 à 8, consistant à effectuer un mélange pulvérulent de tétraacétyléthylènediamine et du polyphosphate de métal alcalin et à pulvériser sur un lit mobile de ce mélange, une solution ou une dispersion d'un dérivé de cellulose de métal alcalin.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé par le fait qu'il consiste à effectuer le mélange pulvérulent de tétraacétyléthylènediamine et de triphosphate de sodium, à déverser le mélange obtenu dans un drageoir à bol cylindrique, puis à pulvériser sur le mélange mis en mouvement par la rotation du drageoir, une solution ou une dispersion de carboxyméthylcellulose de sodium, enfin à évacuer les granulés obtenus.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé par le fait que la charge du drageoir constituée par la tétraacétyléthylènediamine et le triphosphate de sodium est de 30 à 100 kg/m<sup>3</sup> de drageoir, de préférence, de 40 à 80 kgm<sup>3</sup> de drageoir.

12. Procédé selon l'une des revendications 10 et 11, caractérisé par le fait que la vitesse de rotation du drageoir est telle que la vitesse tangentielle du bol du drageoir est de 0,5 à 3 m/s, de préférence de 1 à 2 m/s.

13. Procédé selon l'une des revendications 9 à 12, caractérisé par le fait qu'il consiste à préparer une solution ou une dispersion de carboxyméthylcellulose de sodium ayant une viscosité inférieure à 0,2 Pa · s, de préférence, entre 0,1 et 0,15 Pa · s, à la maintenir à une température comprise, de préférence, entre 30 et 80° C puis à la pulvériser sous pression de 2 à 10 bars, de préférence de 4 à 5 bars sur le mélange pulvérulent en mouvement de tétraacétyléthylènediamine et de triphosphate de sodium.

14. Procédé selon l'une des revendications 10 à 13, caractérisé par le fait que le temps de séjour moyen des granulés dans le drageoir est de 10 à 60 minutes.

15. Procédé selon l'une des revendications 9 à 14, caractérisé par le fait que les granulés sont criblés et séchés.

16. Compositions détergentes et de blanchiment comprenant au moins un tensio-actif, un percomposé qui libère un peroxyde d'hydrogène en solution aqueuse, un builder et éventuellement d'autres additifs classiques caractérisés par le fait qu'elles comprennent un activateur de blanchiment sous forme granulée selon l'une des revendications 1 à 8.

17. Compositions selon la revendication 16, caractérisées par le fait qu'elles comprennent:

- de 5 à 50% en poids d'un tensio-actif anionique, non-ionique, cationique, amphotère ou leurs mélanges,
- de 10 à 60% en poids d'un builder
- de 5 à 35% en poids d'un percomposé qui libère un peroxyde d'hydrogène en solution aqueuse,
- de 1 à 10% en poids de tétraacétyléthylènediamine sous la forme des granulés d'activateur de blanchiment selon l'une des revendications 1 à 8.

18. Compositions selon l'une des revendications 16 et 17, caractérisées par le fait qu'elles comprennent:

- 5 — de 5 à 25% en poids d'un tensio-actif anionique, non-ionique, ou leurs mélanges,
- de 10 à 40% en poids d'un builder
- de 10 à 20% en poids d'un percomposé qui libère un peroxyde d'hydrogène en solution aqueuse,
- de 2 à 4% en poids de tétraacétyléthylènediamine sous la forme des granulés d'activateur de blanchiment selon l'une des revendications 1 à 8.

19. Compositions selon l'une des revendications 16 à 18, caractérisées par le fait que le percomposé est le perborate de sodium.

#### Revendications pour l'Etat contractant: AT

15

1. Procédé de lavage d'articles à base de fibres naturelles, synthétiques ou artificielles caractérisé en ce qu'on utilise un activateur de blanchiment sous forme granulée comprenant de la tétraacétyléthylènediamine et un agent d'enrobage comprenant au moins un polyphosphate de métal alcalin et un dérivé de cellulose de métal alcalin, et composé:

20

- de 55 à 90% en poids de tétraacétyléthylènediamine
- de 10 à 45% en poids de l'agent d'enrobage.

25

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on utilise un agent d'enrobage comprenant du triphosphate de sodium et de la carboxyméthylcellulose de sodium.

30

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait qu'on utilise un agent d'enrobage comprenant du triphosphate de sodium en une quantité telle que son rapport pondéral avec la quantité de tétraacétyléthylènediamine engagée varie de 1/10 à 1/1 de préférence de 1/4 à 2/3 et de la carboxyméthylcellulose de sodium, en une quantité telle que son rapport pondéral avec la quantité de tétraacétyléthylènediamine engagée varie de 1/100 à 1/10 de préférence de 1/30 à 1/15.

35

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait qu'on utilise un activateur granulé contenant:

40

- de 60 à 75% en poids tétraacétyléthylènediamine
- au moins 20% en poids de triphosphate de sodium
- de 2 à 4% en poids de carboxyméthylcellulose de sodium.

45

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait qu'on utilise la tétraacétyléthylènediamine a une granulométrie comprise entre 0,02 et 0,25 mm, de préférence entre 0,05 et 0,15 mm.

50

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait qu'on utilise le triphosphate de sodium a une granulométrie comprise entre 0,02 et 0,08 mm.

55

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé par le fait qu'on utilise le triphosphate de sodium à une teneur d'ions métalliques des métaux tels que le fer, le cuivre, le nickel n'excédant pas 200 p. p. m., de préférence comprise entre 20 et 100 p. p. m.

60

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait qu'on utilise l'activateur sous forme de granulés ayant un diamètre s'échelonnant de 0,4 à 2,0 mm, de préférence de 0,6 à 1,2 mm.

65

9. Procédé de préparation d'activateur de blanchiment sous forme granulée pour la mise en œuvre du procédé selon l'une des revendications 1 à 8, consistant à effectuer un mélange pulvérulent de tétraacétyléthylènediamine et du polyphosphate de métal alcalin et à pulvériser sur un lit mobile de ce mélange, une solution ou une dispersion d'un dérivé de cellulose de métal alcalin.

70

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé par le fait qu'il consiste à effectuer le mélange pulvérulent de tétraacétyléthylènediamine et de triphosphate de sodium, à déverser le mélange obtenu dans un drageoir à bol cylindrique, puis à pulvériser sur le mélange mis en mouvement par la rotation du drageoir, une solution ou une dispersion de carboxyméthylcellulose de sodium, enfin à évacuer les granulés obtenus.

75

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé par le fait que la charge du drageoir constituée par la tétraacétyléthylènediamine et le triphosphate de sodium est de 30 à 100 kg/m<sup>3</sup> de drageoir, de préférence, de 40 à 80 kg/m<sup>3</sup> de drageoir.

80

12. Procédé selon l'une des revendications 10 et 11, caractérisé par le fait que la vitesse de rotation du drageoir est telle que la vitesse tangentielle de bol du drageoir est de 0,5 à 3 m/s, de préférence de 1 à 2 m/s.

85

13. Procédé selon l'une des revendications 9 à 12, caractérisé par le fait qu'il consiste à préparer une solution ou une dispersion de carboxyméthylcellulose de sodium ayant une viscosité inférieure à 0,2 Pa · s, de préférence, entre 0,1 et 0,15 Pa · s, à la maintenir à une température comprise, de préférence, entre 30 et 80°C puis à la pulvériser sous pression de 2 à 10 bars, de préférence de 4 à 5

bars sur le mélange pulvérulent en mouvement de tétraacétyléthylènediamine et de triphosphate de sodium.

14. Procédé selon l'une des revendications 10 à 13, caractérisé par le fait que le temps de séjour moyen des granulés dans le drageoir est de 10 à 60 minutes.

15. Procédé selon l'une des revendications 9 à 14, caractérisé par le fait que les granulés sont criblés et séchés. 5

16. Procédé de lavage d'articles à base de fibres naturelles, synthétiques ou artificielles caractérisé en ce qu'on utilise des compositions détergentes et de blanchiment comprenant au moins un tensio-actif, un percomposé qui libère un peroxyde d'hydrogène en solution aqueuse, un builder et éventuellement d'autres additifs classiques et comprenant en outre un activateur de blanchiment sous forme granulée, du type utilisé dans le procédé selon l'une des revendications 1 à 8. 10

17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé par le fait qu'on utilise des compositions comprenant:

- de 5 à 50% en poids d'un tensio-actif anionique, non-ionique, cationique, amphotère ou leurs mélanges, 15
- de 10 à 60% en poids d'un builder
- de 5 à 35% en poids d'un percomposé qui libère un peroxyde d'hydrogène en solution aqueuse,
- de 1 à 10% en poids de tétraacétyléthylènediamine sous la forme des granulés d'activateur de blanchiment selon l'une des revendications 1 à 8. 20

18. Procédé selon l'une des revendications 16 et 17, caractérisé par le fait qu'on utilise des compositions comprenant:

- de 5 à 25% en poids d'un tensio-actif anionique, non-ionique, ou leurs mélanges, 25
- de 10 à 40% en poids d'un builder
- de 10 à 20% en poids d'un percomposé qui libère un peroxyde d'hydrogène en solution aqueuse,
- de 2 à 4% en poids de tétraacétyléthylènediamine sous la forme des granulés d'activateur de blanchiment selon l'une des revendications 1 à 8. 30

19. Procédé selon l'une des revendications 16 à 18, caractérisées par le fait qu'on utilise à titre de percomposé le perborate de sodium.

#### **Patentansprüche für die Vertragsstaaten: BE, CH, DE, FR, GB, IT, LI, LU, NL, SE** 35

1. Bleichaktivator in Granulatform, der aus Tetraacetyläthylendiamin und einem Umhüllungsmittel besteht, das wenigstens ein Alkalipolyphosphat und ein Alkalizellulosederivat enthält, dadurch gekennzeichnet, daß es zusammengesetzt ist aus: 40

- 55 bis 90 Gew.-% Tetraacetyläthylendiamin
- 10 bis 45 Gew.-% Umhüllungsmittel.

2. Granulat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Umhüllungsmittel Natriumtriphosphat und Natriumcarboxymethylzellulose enthält. 45

3. Granulat nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Umhüllungsmittel Natriumtriphosphat in einer solchen Menge enthält, daß sein Gewichtsverhältnis zu der Menge des eingesetzten Tetraacetyläthylendiamins zwischen 1 : 10 und 1 : 1 liegt, vorzugsweise zwischen 1 : 4 und 2 : 3, und daß es Natriumcarboxymethylzellulose in einer solchen Menge enthält, daß ihr Gewichtsverhältnis zu der Menge des eingesetzten Tetraacetyläthylendiamins zwischen 1 : 100 und 1 : 10, vorzugsweise zwischen 1 : 30 und 1 : 15, liegt. 50

4. Granulat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es enthält:

- 60 bis 75 Gew.-% Tetraacetyläthylendiamin
- mindestens 20 Gew.-% Natriumtriphosphat 55
- 2 bis 4 Gew.-% Natriumcarboxymethylzellulose.

5. Granulat nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Tetraacetyläthylendiamin eine Korngröße zwischen 0,02 und 0,25 mm, vorzugsweise zwischen 0,05 und 0,15 mm, besitzt.

6. Granulat nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Natriumtriphosphat eine Korngröße zwischen 0,02 und 0,08 mm hat. 60

7. Granulat nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Natriumtriphosphat Ionen von Metallen wie Eisen, Kupfer und Nickel in einer Menge, die 200 ppm nicht übersteigt und vorzugsweise zwischen 20 und 100 ppm liegt, enthält.

8. Granulat nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Korngröße 65

zwischen 0,4 und 2,0 mm, vorzugsweise zwischen 0,6 und 1,2 mm, besitzt.

9. Verfahren zur Herstellung von Bleichaktivator in Granulatform nach einem der Ansprüche 1 bis 8, darin bestehend, daß eine pulverförmige Mischung von Tetraacetyläthylendiamin und Alkalipolyphosphat hergestellt und auf ein bewegtes Bett dieser Mischung eine Lösung oder eine Dispersion eines Alkalizellulosederivates aufgesprüht wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, darin bestehend, daß man die pulverförmige Mischung von Tetraacetyläthylendiamin und Natriumtriphosphat herstellt, die erhaltene Mischung in einen Dragierbehälter mit zylindrischer Schleudertrommel gibt, dann auf die Mischung, die durch die Rotation des Dragierbehälters in Bewegung gesetzt wird, eine Lösung oder Dispersion von Natriumcarboxymethylzellulose aufsprüht, und schließlich das erhaltene Granulat abzieht.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Dragierbehälter mit Tetraacetyläthylendiamin und Natriumtriphosphat in einer Menge zwischen 30 und 100 kg/m<sup>3</sup> Volumen des Dragierbehälters, vorzugsweise zwischen 40 und 80 kg/m<sup>3</sup> Volumen des Dragierbehälters, beschickt wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Rotationsgeschwindigkeit des Dragierbehälters derart ist, daß die Tangentialgeschwindigkeit der Schleudertrommel des Dragierbehälters zwischen 0,5 und 3 m/sec, vorzugsweise zwischen 1 und 2 m/sec, liegt.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 12, darin bestehend, daß man eine Lösung oder eine Dispersion von Natriumcarboxymethylzellulose mit einer Viskosität von weniger als 0,2 Pa · s, vorzugsweise zwischen 0,1 und 0,15 Pa · s, herstellt, sie auf einer Temperatur von vorzugsweise zwischen 30 und 80° C hält, und sie dann unter einem Druck zwischen 2 und 10 bar, vorzugsweise 4 bis 5 bar, auf die pulverförmige bewegte Mischung von Tetraacetyläthylendiamin und Natriumtriphosphat versprüht.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Verweildauer des Granulats im Dragierbehälter zwischen 10 und 60 min liegt.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Granulat gesiebt und getrocknet wird.

16. Reinigungs- und Bleichmittelzusammensetzungen, die mindestens einen oberflächenaktiven Stoff, eine Perverbindung, die Wasserstoffperoxid in wäßriger Lösung freisetzt, einen Builder und eventuell andere klassische Additive enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Bleichaktivator in Granulatform nach einem der Ansprüche 1 bis 8 enthalten.

17. Zusammensetzungen nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß sie enthalten:

5 bis 50 Gew.-% eines anionischen, nicht-ionischen, kationischen oder amphoteren Tensids oder Mischungen davon,

10 bis 60 Gew.-% eines Builders,

5 bis 35 Gew.-% einer Perverbindung, die Wasserstoffperoxid in wäßriger Lösung freisetzt,

1 bis 10 Gew.-% Tetraacetyläthylendiamin in Form des Bleichaktivatorgranulats nach einem der Ansprüche 1 bis 8.

18. Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, daß sie enthalten:

— 5 bis 25 Gew.-% eines anionischen oder nicht-ionischen Tensids oder ihrer Mischungen

— 10 bis 40 Gew.-% eines Builders,

— 10 bis 20 Gew.-% einer Perverbindung, die Wasserstoffperoxid in wäßriger Lösung freisetzt,

— 2 bis 4 Gew.-% Tetraacetyläthylendiamin in Form des Bleichaktivatorgranulats nach einem der Ansprüche 1 bis 8.

19. Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Perverbindung Natriumperborat ist.

#### Patentansprüche für den Vertragsstaat: AT

1. Verfahren zum Waschen von Artikeln auf Basis von Natur- oder Kunstfasern, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Bleichaktivator in Granulatform verwendet, der aus Tetraacetyläthylendiamin und einem Umhüllungsmittel, das wenigstens ein Alkalipolyphosphat und ein Alkalizellulosederivat enthält, besteht und zusammengesetzt ist aus:

— 55 bis 90 Gew.-% Tetraacetyläthylendiamin

— 10 bis 45 Gew.-% Umhüllungsmittel.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Umhüllungsmittel verwendet, das aus Natriumtriphosphat und Natriumcarboxymethylzellulose enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Umhüllungsmittel verwendet, das Natriumtriphosphat in einer solchen Menge enthält, daß sein Gewichtsverhältnis zu der eingesetzten Menge an Tetraacetyläthylendiamin zwischen 1 : 10 und 1 : 1, vorzugsweise zwischen 1 : 4 und 2 : 3, liegt, und Natriumcarboxymethylzellulose in einer solchen Menge, daß ihr Gewichtsverhältnis zu der Menge des eingesetzten Tetraacetyläthylendiamins zwischen 1 : 100 und 1 : 10, vorzugsweise zwischen 1 : 30 und 1 : 15, liegt. 5
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man einen granulierten Aktivator verwendet, der enthält:
- 60 bis 75 Gew.-% Tetraacetyläthylendiamin 10
  - mindestens 20 Gew.-% Natriumtriphosphat
  - 2 bis 4 Gew.-% Natriumcarboxymethylzellulose.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das eingesetzte Tetraacetyläthylendiamin eine Korngröße zwischen 0,02 und 0,25 mm, vorzugsweise zwischen 0,05 und 0,15 mm, besitzt. 15
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das eingesetzte Natriumtriphosphat eine Korngröße zwischen 0,02 und 0,08 mm besitzt.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das eingesetzte Natriumtriphosphat Ionen von Metallen wie Eisen, Kupfer und Nickel in einer Menge von nicht über 200 ppm, vorzugsweise zwischen 20 und 100 ppm, enthält. 20
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der eingesetzte Aktivator in Granulatform einen Durchmesser zwischen 0,4 und 2,0 mm, vorzugsweise zwischen 0,6 und 1,2 mm, besitzt.
9. Verfahren zur Herstellung eines Bleichaktivators in Granulatform zum Einsatz in ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, darin bestehend, daß man eine pulverförmige Mischung von Tetraacetyläthylendiamin und Alkalipolyphosphat herstellt und auf ein bewegtes Bett dieser Mischung eine Lösung oder eine Dispersion eines Alkalizellulosederivates aufsprüht. 25
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man eine pulverförmige Mischung von Tetraacetyläthylendiamin und Natriumtriphosphat herstellt, die erhaltene Mischung in einen Dragierbehälter mit zylindrischer Schleudertrommel gibt, dann auf die durch die Rotation des Dragierbehälters in Bewegung gesetzte Mischung eine Lösung oder eine Dispersion von Natriumcarboxymethylzellulose aufsprüht, und schließlich das erhaltene Granulat abzieht. 30
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man den Dragierbehälter mit einer Menge an Tetraacetyläthylendiamin und Natriumtriphosphat zwischen 30 und 100 kg/m<sup>3</sup> Volumen des Dragierbehälters, vorzugsweise zwischen 40 und 80 kg/m<sup>3</sup> Volumen des Dragierbehälters, beschickt. 35
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Rotationsgeschwindigkeit des Dragierbehälters derart ist, daß die Tangentialgeschwindigkeit der Schleudertrommel zwischen 0,5 und 3 m/se, vorzugsweise zwischen 1 und 2 m/sec, liegt.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Lösung oder eine Dispersion von Natriumcarboxymethylzellulose mit einer Viskosität von weniger als 0,2 Pa · s, vorzugsweise zwischen 0,1 und 0,15 Pa · s, herstellt, sie auf einer Temperatur von vorzugsweise zwischen 30 und 80°C hält, und sie dann unter einem Druck von 2 bis 10 bar, vorzugsweise 4 bis 5 bar, auf die pulverförmige bewegte Mischung von Tetraacetyläthylendiamin und Natriumtriphosphat aufsprüht. 40
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Verweildauer des Granulats in dem Dragierbehälter zwischen 10 und 60 min liegt. 45
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Granulat gesiebt und getrocknet wird.
16. Verfahren zum Waschen von Artikeln auf Basis von Natur- oder Kunstfasern, dadurch gekennzeichnet, daß man Reinigungs- und Bleichmittelzusammensetzungen einsetzt, die wenigstens ein Tensid, eine Perverbindung, die Wasserstoffperoxid in wäßriger Lösung freisetzt, einen Builder und eventuell andere klassische Additive und außerdem einen Bleichaktivator in Granulatform des in das Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8 eingesetzten Typs enthalten. 50
17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß man Zusammensetzungen verwendet, die enthalten: 55
- 5 bis 50 Gew.-% eines anionischen, nicht-ionischen, kationischen oder amphoteren Tensids, oder ihre Mischungen
  - 10 bis 60 Gew.-% eines Builders, 60
  - 5 bis 35 Gew.-% einer Perverbindung, die Wasserstoffperoxid in wäßriger Lösung freisetzt,
  - 1 bis 10 Gew.-% Tetraacetyläthylendiamin in Form eines Bleichaktivatorgranulats nach einem der Ansprüche 1 bis 8.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, daß man Zusammensetzungen verwendet, die enthalten:

- 5 — 5 bis 25 Gew.-% eines anionischen oder nicht-ionischen Tensids oder ihrer Mischungen
- 10 bis 40 Gew.-% eines Builders
- 10 bis 20 Gew.-% einer Perverbindung, die Wasserstoffperoxid in wäßriger Lösung freisetzt
- 2 bis 4 Gew.-% Tetraacetyläthylendiamin in Form eines Bleichaktivatorgranulats nach einem der Ansprüche 1 bis 8.

10 19. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß man als Perverbindung Natriumperborat einsetzt.

**Claims for the Contracting States: BE, CH, DE, FR, GB, IT, LI, LU, NL, SE**

15 1. Bleaching activator in granular form comprising tetraacetythylenediamine and a coating agent comprising at least one alkali metal polyphosphate and an alkali metal derivative of cellulose, characterised in that it is composed of:

- 20 — 55 to 90% by weight of tetraacetythylenediamine and
- 10 to 45% by weight of coating agent.

2. Granules according to Claim 1, characterised in that the coating agent comprises sodium triphosphate and sodium carboxymethylcellulose.

25 3. Granules according to Claim 2, characterised in that the coating agent comprises sodium triphosphate in an amount such that its weight ratio to the amount of tetraacetythylenediamine employed varies from 1/10 to 1/1, preferably from 1/4 to 2/3, and sodium carboxymethylcellulose in an amount such that its weight ratio to the amount of tetraacetythylenediamine employed varies from 1/100 to 1/10, preferably from 1/30 to 1/15.

30 4. Granules according to one of Claims 1 to 3, characterised in that they comprise:

- from 60 to 75% by weight of tetraacetythylenediamine,
- at least 20% by weight of sodium triphosphate and
- from 2 to 4% by weight of sodium carboxymethylcellulose.

35 5. Granules according to one of Claims 1 to 4, characterised in that the tetraacetythylenediamine has a particle size of between 0.02 and 0.25 mm, preferably between 0.05 and 0.15 mm.

6. Granules according to one of Claims 1 to 5, characterised in that the sodium triphosphate has a particle size of between 0.02 and 0.08 mm.

40 7. Granules according to Claim 6, characterised in that the sodium triphosphate has a content of metal ions of the metals such as iron, copper and nickel which does not exceed 200 p. p. m. and is preferably between 20 and 100 p. p. m.

8. Granules according to one of Claims 1 to 7, characterised in that they have a diameter ranging from 0.4 to 2.0 mm, preferably from 0.6 to 1.2 mm.

45 9. Process for the preparation of a bleaching activator in granular form, according to one of Claims 1 to 8, which consists in producing a powder mix of tetraacetythylenediamine and alkali metal polyphosphate and spraying a solution or a dispersion of an alkali metal derivative of cellulose onto a moving bed of this mixture.

50 10. Process according to Claim 9, characterised in that it consists of preparing the powder mix of tetraacetythylenediamine and sodium triphosphate, feeding the mixture obtained into a cylindrical-bowl coating apparatus, then spraying a solution or a dispersion of sodium carboxymethylcellulose onto the mixture which is caused to move by the rotation of the coating apparatus, and finally discharging the granules obtained.

55 11. Process according to Claim 10, characterised in that the charge, consisting of tetraacetythylenediamine and sodium triphosphate, in the coating apparatus amounts to 30—100 kg/m<sup>3</sup> of the coating apparatus, preferably to 40—80 kg/m<sup>3</sup> of the coating apparatus.

12. Process according to one of Claims 10 and 11, characterised in that the speed of rotation of the coating apparatus is such that the tangential speed of the bowl of the coating apparatus is from 0.5 to 3 m/s, preferably from 1 to 2 m/s.

60 13. Process according to one of Claims 9 to 12, characterised in that it consists of preparing a solution or a dispersion of sodium carboxymethylcellulose, having a viscosity of less than 0.2 Pa · s, preferably between 0.1 and 0.15 Pa · s, keeping the solution or dispersion at a temperature which is preferably between 30 and 80°C and then spraying it under a pressure of 2 to 10 bars, preferably of 4 to 5 bars, onto the moving powder mixture of tetraacetythylenediamine and sodium triphosphate.

65 14. Process according to one of Claims 10 to 13, characterised in that the mean residence time of the

granules in the coating apparatus is from 10 to 60 minutes.

15. Process according to one of Claims 9 to 14, characterised in that the granules are screened and dried.

16. Detergent and bleaching compositions comprising at least one surfactant, a per-compound which liberates hydrogen peroxide in aqueous solution, a builder and optionally other conventional additives, characterised in that they comprise a bleaching activator in granular form, according to one of Claims 1 to 8. 5

17. Compositions according to Claim 16, characterised in that they comprise:

- from 5 to 50% by weight of an anionic, non-ionic, cationic or amphoteric surfactant or a mixture of these, 10
- from 10 to 60% by weight of a builder,
- from 5 to 35% by weight of a per-compound which liberates hydrogen peroxide in aqueous solution and,
- from 1 to 10% by weight of tetraacetythylenediamine in the form of bleaching activator granules according to one of Claims 1 to 8. 15

18. Compositions according to one of Claims 16 and 17, characterised in that they comprise:

- from 5 to 25% by weight of an anionic or non-ionic surfactant or a mixture of these, 20
- from 10 to 40% by weight of a builder,
- from 10 to 20% by weight of a per-compound which liberates hydrogen peroxide in aqueous solution and
- from 2 to 4% by weight of tetraacetythylenediamine in the form of bleaching activator granules according to one of Claims 1 to 8. 25

19. Compositions according to one of Claims 16 to 18, characterised in that the per-compound is sodium perborate. 30

#### Claims for the Contracting State: AT

1. Process for washing articles based on natural, synthetic or artificial fibres, characterised in that there is used a bleaching activator in granular form, comprising tetraacetythylenediamine and a coating agent comprising at least one alkali metal polyphosphate and an alkali metal derivative of cellulose, and composed of: 35

- 55 to 90% by weight of tetraacetythylenediamine and
- 10 to 45% by weight of coating agent. 40

2. Process according to Claim 1, characterised in that a coating agent comprising sodium triphosphate and sodium carboxymethylcellulose is used.

3. Process according to Claim 2, characterised in that a coating agent is used which comprises sodium triphosphate in an amount such that its weight ratios to the amount of tetraacetythylenediamine employed varies from 1/10 to 1/1, preferably from 1/4 to 2/3, and sodium carboxymethylcellulose in an amount such that its weight ratios to the amount of tetraacetythylenediamine employed varies from 1/100 to 1/10, preferably from 1/30 to 1/15. 45

4. Process according to one of Claims 1 to 3, characterised in that a granular activator containing:

- from 60 to 75% by weight of tetraacetythylenediamine, 50
- at least 20% by weight of sodium triphosphate and
- from 2 to 4% by weight of sodium carboxymethylcellulose is used.

5. Process according to one of Claims 1 to 4, characterised in that the tetraacetythylenediamine used has a particle size of between 0.02 and 0.25 mm, preferably between 0.05 and 0.15 mm. 55

6. Process according to one of Claims 1 to 5, characterised in that the sodium triphosphate used has a particle size of between 0.02 and 0.08 mm.

7. Process according to Claim 6, characterised in that the sodium triphosphate used has a content of metal ions of the metals such as iron, copper and nickel which does not exceed 200 p. p. m. and is preferably between 20 and 100 p. p. m. 60

8. Process according to one of Claims 1 to 7, characterised in that the activator is in the form of granules having a diameter ranging from 0.4 to 2.0 mm, preferably from 0.6 to 1.2 mm.

9. Process for the preparation of a bleaching activator in granular form, for carrying out the process according to one of Claims 1 to 8, which consists in producing a powder mix of tetraacetythylenediamine and alkali metal polyphosphate and spraying a solution or a dispersion of an alkali metal 65

derivative of cellulose onto a moving bed of this mixture.

10. Process according to Claim 9, characterised in that it consists of preparing the powder mix of tetraacetythylenediamine and sodium triphosphate, feeding the mixture obtained into a cylindrical-bowl coating apparatus, then spraying a solution or a dispersion of sodium carboxymethylcellulose onto the mixture which is caused to move by the rotation of the coating apparatus, and finally discharging the granules obtained.

11. Process according to Claim 10, characterised in that the charge, consisting of tetraacetythylenediamine and sodium triphosphate, in the coating apparatus amounts to 30—100 kg/m<sup>3</sup> of the coating apparatus, preferably to 40—80 kg/m<sup>3</sup> of the coating apparatus.

12. Process according to one of Claims 10 and 11, characterised in that the speed of rotation of the coating apparatus is such that the tangential speed of the bowl of the coating apparatus is from 0.5 to 3 m/s, preferably from 1 to 2 m/s.

13. Process according to one of Claims 9 to 12, characterised in that it consists of preparing a solution or a dispersion of sodium carboxymethylcellulose, having a viscosity of less than 0.2 Pa · s, preferably between 0.1 and 0.15 Pa · s, keeping the solution or dispersion at a temperature which is preferably between 30 and 80°C and then spraying it under a pressure of 2 to 10 bars, preferably of 4 to 5 bars, onto the moving powder mixture of tetraacetythylenediamine and sodium triphosphate.

14. Process according to one of Claims 10 to 13, characterised in that the mean residence time of the granules in the coating apparatus is from 10 to 60 minutes.

15. Process according to one of Claims 9 to 14, characterised in that the granules are screened and dried.

16. Process for washing articles based on natural, synthetic or artificial fibres, characterised in that there are used detergent and bleaching compositions which comprise at least one surfactant, a per-compound which liberates hydrogen peroxide in aqueous solution, a builder and optionally other conventional additives and which furthermore comprise a bleaching activator in granular form, of the type used in the process according to one of Claims 1 to 8.

17. Process according to Claim 16, characterised in that there are used compositions which comprise:

- from 5 to 50% by weight of an anionic, non-ionic, cationic or amphoteric surfactant or a mixture of these,
- from 10 to 60% by weight of a builder,
- from 5 to 35% by weight of a per-compound which liberates hydrogen peroxide in aqueous solution and,
- from 1 to 10% by weight of tetraacetythylenediamine in the form of bleaching activator granules according to one of Claims 1 to 8.

18. Process according to one of Claims 16 and 17, characterised in that there are used compositions which comprise:

- from 5 to 25% by weight of an anionic or non-ionic surfactant or a mixture of these,
- from 10 to 40% by weight of a builder,
- from 10 to 20% by weight of a per-compound which liberates hydrogen peroxide in aqueous solution and
- from 2 to 4% by weight of tetraacetythylenediamine in the form of bleaching activator granules according to one of Claims 1 to 8.

19. Process according to one of Claims 16 to 18, characterised in that sodium perborate is used as the per-compound.