ROYAUME DU MAROC
---
OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE
---

(19)

المملكة المغربية
---
المكتب المغربي
للملكية الصناعية و التجارية
---

# (12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication :
**MA 32278 B1**

(51) Cl. internationale :
**C11D 3/40; C11D 3/42**

(43) Date de publication :
**02.05.2011**

---

(21) N° Dépôt :
**33297**

(22) Date de Dépôt :
**01.11.2010**

(30) Données de Priorité :
**20.05.2008 EP 08156569.9**

(86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT :
**PCT/EP2009/051788 16.02.2009**

(71) Demandeur(s) :
**UNILEVER N.V., Weena 455 NL-3013 AL Rotterdam (NL)**

(72) Inventeur(s) :
**BATCHELOR, Stephen, Norman ; BIRD, Jayne, Michelle ; JOYCE, Susan, Barbara**

(74) Mandataire :
**SABA & CO**

---

(54) Titre : **COMPOSITION DE NUANÇAGE**

(57) Abrégé : La présente invention concerne une composition de traitement du linge comprenant un colorant azine cationique.

## ABREGE

La présente invention concerne une composition de traitement du linge comprenant un colorant azine cationique.

(VINGT PAGES)

UNILEVER N.V.
P.P. SABA & CO., Casablanca

# COMPOSITION DE NUANCAGE

02 MAI 2011

## DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention se rapporte à la délivrance de colorants aux tissus.

## CONTEXTE DE L'INVENTION

Plusieurs vêtements blancs sont faits en coton pur ou en mélange polyester-coton. Les mélanges polyester-coton contiennent typiquement plus que 60% de polyester. Pour accentuer la blancheur, des colorants de nuançage peuvent être incorporés aux produits de lavage domestique se déposant sur les tissus pour contrecarrer le jaunissement et le grisonnement des tissus. Le WO 2008/017570 (Unilever) révèle l'emploi de colorants azines acides comme agents de nuançage pour les produits de lavage domestique. Les colorants azines acides portent des substituants négativement chargés constituant la charge nette du colorant anionique. Les colorants azines acides se déposent sur le coton mais ne s'accumulent pas avec plusieurs lavages, empêchant un bleuissement exagéré. Les colorants azines acides se déposent faiblement sur les vêtements en mélange polyester-coton et ne se déposent nullement sur les vêtements en polyester. La faible déposition sur le polycoton semble être due à la faible teneur en coton de ces vêtements. On a besoin d'un système de nuançage, qui a une bonne déposition sur le polycoton, sans déposition importante inacceptable sur le vêtement en coton dans le même lavage.

Le brevet américain 6,616,708, de Kao, révèle l'emploi de colorants azines cationiques dans les compositions de colorants capillaires.

Le WO 2007/039042 révèle le violet de base 5 et le violet de base 6 à employer dans les compositions de détergents à lessive.

## RESUME DE L'INVENTION

Les colorants azines cationiques sélectionnés affichent une forte substantivité au polycoton tout en se déposant bien sur le coton, sont relativement stables en milieu alcalin et ont un poids efficace.

Les colorants azines cationiques décrits dans la présente possèdent l'avantage additionnel d'être substantifs aux vêtements en polyester pur.

Les colorants azines cationiques décrits dans la présente possèdent l'avantage additionnel de conférer au tissu une blancheur améliorée avec peu de ternissement du tissu.

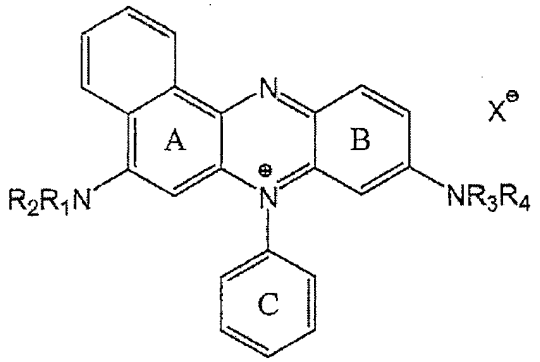
Les colorants azines cationiques décrits dans la présente possèdent l'avantage additionnel de ne pas avoir une performance d'accumulation sur un ensemble de tissus.

Dans un aspect, la présente invention concerne une composition de traitement du linge contenant :

(i) de 2 à 70 wt% d'un tensioactif ;

(ii) de 0.005 à 2 wt % d'un agent fluorescent ; et,

(iii) de 0.0001 à 0.1 wt% d'un colorant azine cationique bleu ou violet, le colorant azine étant sélectionné de la structure suivante :




où $X^-$ est un anion négatif ;

au maximum trois des groupes $R_1$, $R_2$, $R_3$ et $R_4$ sont H et sont indépendamment sélectionnés parmi : une chaîne polyéther, benzyle, phényle, benzyle substitué par amine, phényle substitué par amine, $COCH_3$, H, une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée ; une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée qui est substituée par un ou plusieurs groupes sélectionnés parmi : des groupes esters ; Cl ; F ; CN ; OH ; $CH_3O^-$ ; $C_2H_5O^-$ ; et phényle ; et

le colorant n'est pas lié par covalence à un substituant chargé négativement.

Dans un autre aspect, la présente invention concerne un procédé domestique de traitement d'un tissu, qui comprend les étapes suivantes :

(i) traiter un tissu avec une solution aqueuse du colorant azine cationique, la solution aqueuse contenant de 1 ppb à 1 ppm du colorant azine ; et de 0.0 g/L à 3 g/L d'un tensioactif ; et

(ii) rincer et sécher le tissu.

Il est préférable que la solution aqueuse utilisée dans le procédé renferme un agent fluorescent.

Le procédé s'applique en particulier aux charges de lavage contenant des vêtements/tissus constitués d'un mélange polyester-coton.

La formulation peut être liquide ou granulaire. Le format préféré est celui d'une composition granulaire de traitement de linge.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

De préférence, le colorant azine cationique confère au tissu une couleur bleue ou violette avec un angle de teinte de 250-345, fort préférablement 265 à 330, le mieux 270 à 300.

Le tissu utilisé est une toile en coton tissé non mercerisé blanchi.

De préférence, au maximum deux des groupes $R_1$, $R_2$, $R_3$ et $R_4$ sont H.

De préférence, au maximum un des groupes $R_1$, $R_2$, $R_3$ et $R_4$ est H.

Il est préférable que $R_1$, $R_2$, $R_3$ et $R_4$ soient indépendamment sélectionnés parmi : H, $CH_3$, $C_2H_5$, phényle, et un groupe benzyle portant une amine sélectionnée parmi : $-NH_2$ ; $-N(CH_3)_2$ ; et $-N(C_2H_5)_2$.

Il est préférable que phényle soit un ou deux des groupes $R_1$, $R_2$, $R_3$ et $R_4$ et fort préférablement le phényle porte une amine, de préférence une amine qui est préférablement sélectionnée parmi : $-NH_2$ ; $-N(CH_3)_2$ ; et $N(C_2H_5)_2$.

Les groupes $R_1$, $R_2$, $R_3$ et $R_4$ peuvent être une chaîne polyéther. Une chaîne polyéther est définie comme au moins deux unités de répétition qui sont chimiquement liées par l'intermédiaire de l'oxygène de l'éther. Les chaînes polyéthers préférées sont sélectionnées parmi les oxydes d'éthylène ou les oxydes de propylène. Lorsqu'une chaîne alkyle et/ou polyéther est présente, la chaîne a préférablement un poids moléculaire inférieur à 1000, fort préférablement inférieur à 400, même fort préférablement inférieur à 200.

Le colorant azine cationique peut être substitué davantage par des groupes organiques non chargés. Si le colorant azine cationique est substitué davantage, il est préférable que les groupes organiques non chargés aient un poids moléculaire total inférieur à 400, préférablement inférieur à 150. Les groupes organiques non chargés préférés peuvent être sélectionnés parmi $NHCOCH_3$, $CH_3$, $C_2H_5$, $CH_3O$, $C_2H_5O$, amine, Cl, F, Br, I, $NO_2$, $CH_3SO_2$ et CN.

$X^-$ n'est pas un aspect essentiel de l'invention et peut largement varier. $X^-$ peut être un anion comme $RCOO^-$, $BPh4^-$, $ClO_4^-$, $BF4^-$, $PF6^-$, $RSO_3^-$, $RSO_4^-$, $SO_4^{2-}$, $NO_3^-$, $F^-$, $Cl^-$, $Br^-$ ou $I^-$, R étant l'hydrogène, un alkyle facultativement substitué ou un aryle facultativement substitué. De préférence $X^-$ est sélectionné parmi : $CH_3SO_3^-$, $CH_3CO_2^-$, $BF_4^-$, $Cl^-$, $F^-$, $Br^-$ et $I^-$.

Les exemples préférés de colorants azines (noms du color index) sont le bleu de base 14 et le bleu de base 13.

Le noyau aromatique C peut être substitué par un ou plusieurs groupes méthyles.

De préférence, la composition de traitement du linge est à l'intérieur d'un récipient (emballage) qui a un taux de transfert de la vapeur d'eau telle que, lorsque celui-ci est stocké à 37°C à une humidité relative de 70%, l'emballage fermé contenant la composition de traitement du linge n'a pas d'augmentation du poids dépassant 1 wt% au premier jour (24 heures) de stockage à 37°C à une humidité relative de 70%.

Dans la formulation granulaire, le colorant azine cationique est préférablement granulé avec un composant acide pour réduire l'hydrolyse au stockage comme discuté dans le WO2007/039042 (Unilever).

Pour son ajout à la formulation granulaire, le colorant peut être ajouté à la bouillie à sécher par pulvérisation ou ajouté via des granulés post-dosés.

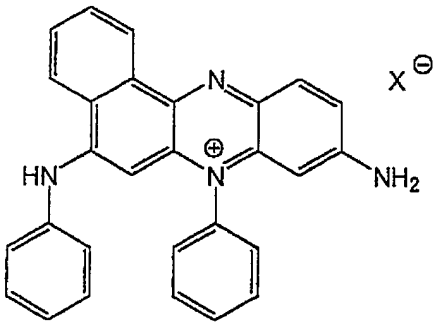
Dans un mode de réalisation préféré, la poudre colorante obtenue de la synthèse du colorant est mélangée avec un $Na_2SO_4$ ou NaCl ou une base granulaire pré-préparée ou une formulation détergente complète pour produire un mélange à 0.1 à 5 wt% de colorant. Ce mélange sec est ensuite mélangé dans la formulation granulaire. La poudre colorante est préférablement formée en séchant une bouillie liquide ou une solution de colorant, par exemple par séchage à vide, lyophilisation, séchage dans des sécheurs à tambour, Spin Flash ® (Anhydro), mais le mieux par séchage par pulvérisation. La poudre colorante peut être broyée avant, durant ou après la production de la bouillie. Ce broyage est préférablement accompli dans des broyeurs comme des broyeurs à boulets, à billes, à sable, rotatif, ou des pétrisseurs.

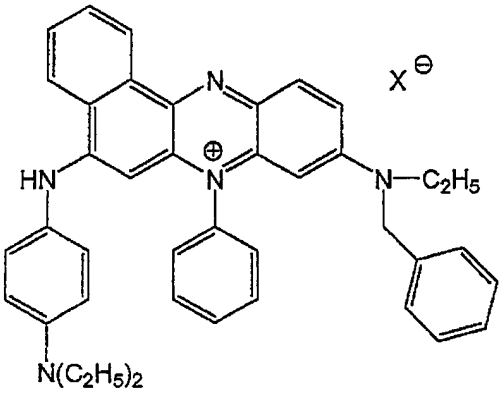
D'autres ingrédients comme les dispersants ou les sels de métaux alcalins peuvent être ajoutés à la bouillie liquide. La poudre colorante contient préférablement 20 à 100 wt% de colorant.

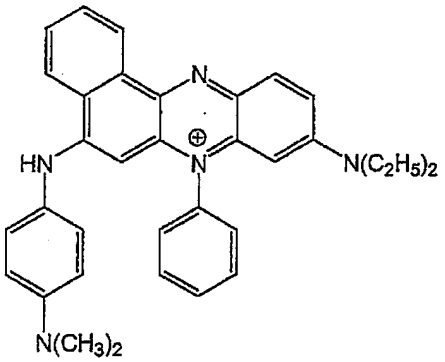
De préférence, la poudre colorante a une taille particulaire moyenne, APS, de 0.1 à 300 microns, de préférence de 10 à 100 microns. De préférence celle-ci est mesurée par un analyseur granulométrique à diffraction laser, de préférence un Malvern HP avec une lentille 100 mm.

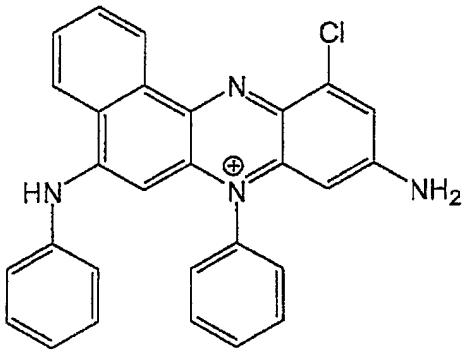
L'incorporation susmentionnée du colorant est également applicable à d'autres colorants, en particulier le violet acide 50, le bleu acide 59 et le bleu acide 98.

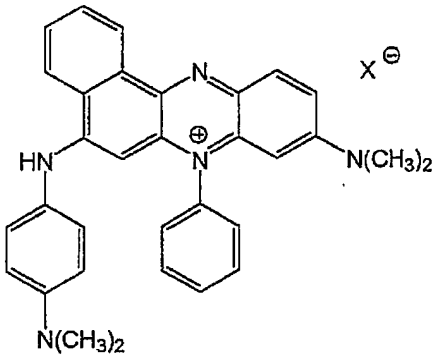
On présente ci-après des exemples de colorants azines cationiques :

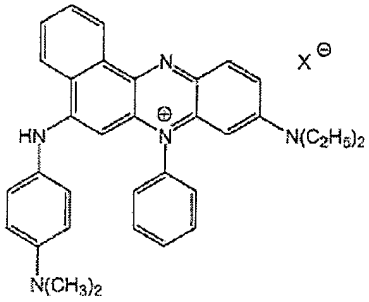

X⊖
N
⊕
N
HN
NH2

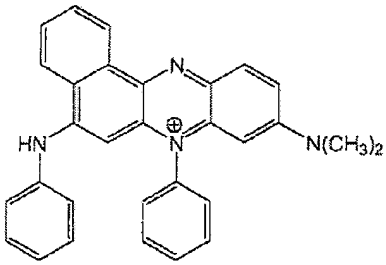

X⊖
N
⊕
N
HN
N—C2H5
N(C2H5)2

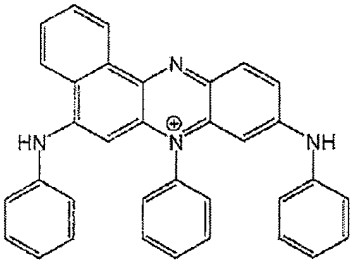

N
HN
N
N(C2H5)2
N(CH3)2

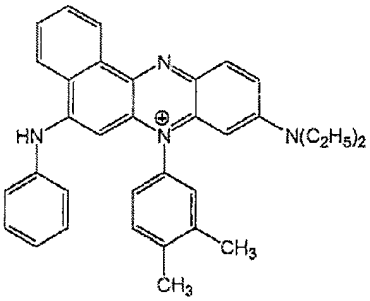

Cl
N
HN
N
NH2

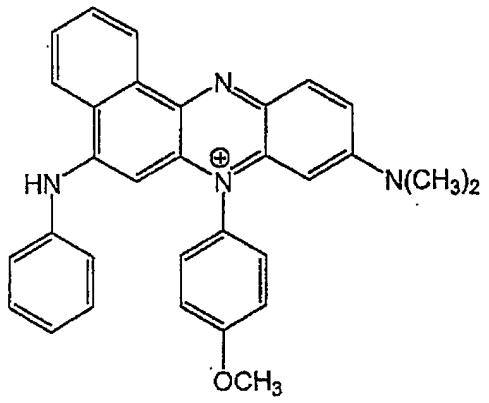

N
X⊖
HN
N
N(CH3)2
N(CH3)2


X⊖
N
HN
N
N(C2H5)2
N(CH3)2


N
HN
N
N(CH3)2


N
HN
N
NH


N
HN
N
N(C2H5)2
CH3
CH3




AUTRES COLORANTS

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, d'autres colorants de nuançage présents peuvent s'accumuler au cours de plusieurs lavages, contrecarrant de ce fait le jaunissement à long terme et l'effet grisonnant. Ils sont préférablement sélectionnés parmi le pigment bleu et violet comme le pigment violet 23, les pigments solvants et les pigments dispersés comme le violet solvant 13, le violet dispersé 28, les colorants directs diazo comme le violet direct 9, 35, 51 et 99, et les colorants directs à la triphénodioxazine comme le violet direct 54.

On préfère davantage la présence de colorants azines acides tels ceux décrits dans le WO 2008/017570 ; le niveau de colorants azines acides devrait varier dans la marge de 0.0001 à 0.1 wt%. Les colorants azines acides sont essentiellement bénéfiques aux vêtements en coton pur et les colorants azines cationiques sont essentiellement bénéfiques aux vêtements en polycoton. Les colorants azines acides préférés sont le violet acide 50, le bleu acide 59 et le bleu acide 98. De préférence, ils sont ajoutés à la formulation avec le colorant azine cationique.

Les photoblanchiments comme les phtalocyanines Zn/Al sulfonées sont éventuellement présents.

TENSIOACTIF

La composition contient de 2 à 70 wt% d'un tensioactif, plus préférablement de 10 à 30 wt%. En général, les tensioactifs non ioniques et anioniques du système tensioactif peuvent être choisis parmi les tensioactifs décrits dans "Surface Active Agents" Vol. 1, de Schwartz & Perry, Interscience 1949, Vol. 2 de Schwartz, Perry & Berch, Interscience 1958, dans l'édition actuelle de "McCutcheon's Emulsifiers and Detergents" ; publié par Manufacturing Confectioners Company ou dans "Tenside-

Taschenbuch", H. Stache, 2ème Ed., Carl Hauser Verlag, 1981. De préférence, les tensioactifs utilisés sont saturés.

Les composés détergents non ioniques appropriés éventuellement utilisés comprennent en particulier les produits réactionnels de composés ayant un groupe hydrophobe et un atome d'hydrogène réactif, par exemple des alcools aliphatiques, des acides, des amides ou des alkylphénols avec des oxydes d'alkylène, notamment un oxyde d'éthylène soit seul ou avec un oxyde de propylène. Les composés détergents non ioniques spécifiques sont des condensats d'alkylphénol $C_6$ à $C_{22}$-oxyde d'éthylène, généralement 5 à 25 EO, c'est-à-dire 5 à 25 unités d'oxyde d'éthylène par molécule, et les produits de condensation d'alcools aliphatiques $C_8$ à $C_{18}$ primaires ou secondaires, linéaires ou ramifiés avec l'oxyde d'éthylène, généralement 5 à 40 EO.

Les composés détergents anioniques appropriés éventuellement utilisés sont habituellement des sels de métaux alcalins, solubles dans l'eau, de sulfates et de sulfonates organiques ayant des radicaux alkyles contenant d'environ 8 à environ 22 atomes de carbone, le terme alkyle étant utilisé pour inclure la partie alkyle de radicaux acyles supérieurs. Les exemples de composés détergents anioniques synthétiques appropriés sont les alkylsulfates de sodium et de potassium, notamment ceux obtenus en sulfatant des alcools $C_8$ à $C_{18}$ supérieurs, produits par exemple à partir de l'huile de suif ou de noix de coco, les alkylbenzènesulfonates $C_9$ à $C_{20}$ de sodium et de potassium, en particulier les alkylbenzènesulfonates $C_{10}$ à $C_{15}$ de sodium secondaires linéaires ; et les alkyl éther glycérol sulfates de sodium, notamment les éthers des alcools supérieurs dérivés de l'huile de suif ou de noix de coco et des alcools synthétiques dérivés du pétrole. Les composés détergents anioniques préférés sont les alkylbenzènesulfonates $C_{11}$ à $C_{15}$ de sodium et les alkylsulfates $C_{12}$ à $C_{18}$ de sodium. Les tensioactifs également applicables sont ceux décrits dans le EP-A-328 177 (Unilever), qui affichent une résistance au relargage, les tensioactifs polyglycosides d'alkyle décrits dans le EP-A-070 074 et les monoglycosides d'alkyle.

Les systèmes tensioactifs préférés sont des mélanges de substances actives détergentes anioniques et non ioniques, en particulier les groupes et exemples de tensioactifs anioniques et non ioniques soulignés dans le EP-A-346 995 (Unilever). On préfère particulièrement un système tensioactif qui est un mélange d'un sel de métal alcalin, d'un sulfate d'alcool primaire $C_{16}$ à $C_{18}$ avec un éthoxylate EO 3 à 7 d'alcool primaire $C_{12}$ à $C_{15}$.

Le détergent non ionique est préférablement présent en quantités supérieures à 10%, par exemple 25 à 90 wt % du système tensioactif. Les tensioactifs anioniques sont éventuellement présents par exemple en quantités dans la marge d'environ 5% à environ 40 wt % du système tensioactif.

Dans un autre aspect préféré aussi, le tensioactif est éventuellement un tensioactif cationique faisant en sorte que la formulation soit un assouplissant de tissu.

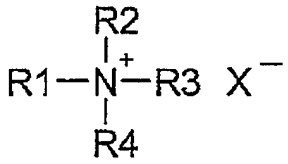
COMPOSE CATIONIQUE

Lorsque la présente invention est utilisée à titre d'assouplissant de tissu, elle doit contenir un composé cationique.

On préfère en particulier des composés d'ammonium quaternaire.

Il est avantageux que le composé d'ammonium quaternaire soit un composé d'ammonium quaternaire ayant au moins une chaîne alkyle $C_{12}$ à $C_{22}$.

Il est préférable que le composé d'ammonium quaternaire ait la formule suivante :



où $R^1$ est une chaîne alkyle ou alcényle $C_{12}$ à $C_{22}$ ; $R^2$, $R^3$ et $R^4$ sont indépendamment sélectionnés de chaînes alkyles $C_1$ à $C_4$ et $X^-$ est un anion compatible. Un composé préféré de ce type est le composé d'ammonium quaternaire, le bromure de cétyltriméthylammonium quaternaire.

Une seconde classe de substances à utiliser avec la présente invention sont l'ammonium quaternaire de la structure ci-dessus où $R_1$ et $R_2$ sont indépendamment sélectionnés parmi une chaîne alkyle ou alcényle $C_{12}$ à $C_{22}$ ; $R_3$ et $R_4$ sont indépendamment sélectionnés parmi les chaînes alkyles $C_1$ à $C_4$ et $X^-$ est un anion compatible.

Une composition détergente conformément à la revendication 1 où le rapport de (ii) substances cationique au (iv) tensioactif anionique est au moins 2:l.

D'autres composés d'ammonium quaternaire appropriés sont révélés dans le EP 0 239 910 (Proctor and Gamble).

Il est préférable que le rapport de tensioactif cationique au tensioactif non ionique soit de 1:100 à 50:50, plus préférablement 1:50 à 20:50.

Le composé cationique est éventuellement présent de 1.5 wt% à 50 wt% du poids total de la composition. De préférence, le composé cationique est éventuellement présent de 2 wt% à 25 wt%, une meilleure marge de la composition est de 5 wt% à 20 wt%.

La substance assouplissante est préférablement présente en une quantité de 2 à 60% en poids de la composition totale, fort préférablement de 2 à 40%, le mieux de 3 à 30% en poids.

La composition contient facultativement une silicone.

Adjuvants ou agents complexants :

Les adjuvants peuvent être sélectionnés parmi 1) des agents séquestrants du calcium, 2) des agents de précipitation, 3) des substances d'échange d'ions calcium et 4) leurs mélanges.

Les exemples d'agents séquestrants du calcium comprennent des polyphosphates de métaux alcalins, comme le tripolyphosphate sodique, et des séquestrants organiques, comme l'acide éthylène diamine tétraacétique.

Les exemples d'agents de précipitation comprennent l'orthophosphate de sodium et le carbonate de sodium.

Les exemples de substances d'échange d'ions calcium comprennent les divers types d'aluminosilicates cristallins ou amorphes insolubles dans l'eau, dont les zéolites sont les meilleurs représentants connus, par exemple la zéolite A, la zéolite B (également connue par zéolite P), la zéolite C, la zéolite X, la zéolite Y et aussi la zéolite de type P comme décrit dans le EP-A-0,384,070.

La composition peut également contenir 0-65% d'un adjuvant ou d'un agent complexant comme l'acide éthylène diamine tétraacétique, l'acide diéthylène triamine pentaacétique, l'acide alkylsuccinique ou alcénylsuccinique, l'acide nitrilotriacétique ou les autres adjuvants mentionnés ci-dessous. Plusieurs adjuvants sont également des agents de stabilisation du blanchiment vu leur capacité à complexer des ions métalliques.

La zéolite et le carbonate (y compris le bicarbonate et le sesquicarbonate) sont des adjuvants préférés.

La composition peut contenir à titre d'adjuvant un aluminosilicate cristallin, de préférence un aluminosilicate de métal alcalin, fort préférablement un aluminosilicate de sodium. Celui-ci est typiquement présent en un taux inférieur à 15%w. les aluminosilicates sont des matières de formule générale :

$0.8\text{-}1.5\ M_2O.\quad Al_2O_3.\quad 0.8\text{-}6\ SiO_2$

où M est un cation monovalent, de préférence le sodium. Ces matières contiennent une certaine quantité d'eau liée et doivent avoir une capacité d'échange d'ions calcium d'au moins 50 mg CaO/g.

Les aluminosilicates de sodium préférés contiennent des unités $SiO_2$ 1.5-3.5 dans la formule ci-dessus. Ils peuvent être préparés aisément par une réaction entre le silicate de sodium et l'aluminate de sodium, comme décrit amplement dans la documentation. Le rapport de tensioactifs à l'aluminosilicate (quand présent) est préférablement supérieur à 5:2, plus préférablement supérieur à 3:1.

Alternativement ou additionnellement aux adjuvants en aluminosilicate, des adjuvants en phosphate peuvent être utilisés. Dans ce domaine, le terme "phosphate" englobe les espèces diphosphate, triphosphate et phosphonate. D'autres types d'adjuvants comprennent des silicates, comme des silicates solubles, des métasilicates, des silicates en couche (par exemple SKS-6 de Hoechst).

De préférence, la formulation de détergent à lessive est une formulation de détergent à lessive qui n'est pas faite en phosphate, c'est-à-dire qui contient moins que 1 wt% de phosphate.

AGENT FLUORESCENT

La composition contient préférablement un agent fluorescent (un azurant optique). Les agents fluorescents sont bien connus et plusieurs agents fluorescents pareils sont vendus sur le marché. Ces agents fluorescents sont habituellement fournis et utilisés en forme de leurs sels de métaux alcalins, par exemple les sels de sodium. La quantité totale d'agent ou d'agents fluorescents utilisés dans la composition est généralement de 0.005 à 2 wt%, plus préférablement de 0.01 à 0.1 wt%. Les classes préférées d'agents fluorescents sont : les composés di-styrylbiphényle, par exemple Tinopal (marque de commerce) CBS-X, les composés d'acide di-amine stilbène di-sulfonique, par exemple Tinopal DMS pure Xtra and Blankophor (marque de commerce) HRH et les composés de Pyrazoline, par exemple Blankophor SN. Les agents fluorescents préférés sont : le 2 (4-styryl-3-sulfophényl)-2H-naphtol[l,2-d]triazole sodique, le 4,4'-bis{[(4-anilino-6-(N méthyl-N-2 hydroxyéthyl)amino 1,3,5-triazin-2-yl)]amino) stilbène-2-2' disulfonate disodique, le 4,4'-bis{[(4-anilino-6-morpholino-l,3,5-triazin-2-yl)]amino}stilbène-2-2' disulfonate disodique et le 4,4'-bis(2-sulfostyryl)biphényle disodique.

Il est préférable que la solution aqueuse utilisée dans le procédé renferme un agent fluorescent. Lorsqu'un agent fluorescent existe dans la solution aqueuse utilisée dans le procédé, il est préférablement incorporé dans la marge de 0.0001 g/l à 0.1 g/l, de préférence de 0.001 à 0.02 g/l.

PARFUM

De préférence, la composition contient un parfum. Le parfum varie préférablement dans la marge de 0.001 à 3 wt%, le mieux de 0.1 à 1wt%. Plusieurs exemples appropriés de parfums sont donnés dans le International Buyers Guide 1992 de la CTFA (Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association), publié par les Publications CFTA et le Chemicals Buyers Directory 1993 OPD 80$^{ème}$ édition annuelle, publié par Schnell Publishing Co.

Il est courant d'avoir une pluralité de composants des parfums dans une formulation. Dans les compositions de la présente invention, on prévoit l'existence de quatre ou

plus, de préférence de cinq ou plus, fort préférablement de six ou plus ou même de sept ou plus composants différents de parfum.

Dans les mélanges de parfum, de préférence 15 à 25 wt% sont des notes de tête. Les notes de tête sont définies par Poucher (Journal of the Society of Cosmetic Chemists 6 (2) : 80 [1955]). Les notes de tête préférées sont sélectionnées parmi les huiles d'agrume, le linalool, l'acétate de linalyle, le bleu de lavande, le dihydromyrcénol, l'oxyde de rose et le cis-3-hexanol.

Le parfum et la note de tête peuvent être utilisés pour accentuer la blancheur avantageuse de l'invention.

Il est préférable que la composition de traitement de linge ne contienne pas de blanchiment peroxygéné, par exemple le percarbonate de sodium, le perborate de sodium et le peracide.

POLYMERES

La composition contient éventuellement un ou plusieurs polymères. Les exemples sont la carboxyméthylcellulose, le polyéthylèneglycol, l'alcool polyvinylique, les polycarboxylates comme les polyacrylates, les polymères d'acide maléique/acrylique et les copolymères de méthacrylate de lauryle/acide acrylique.

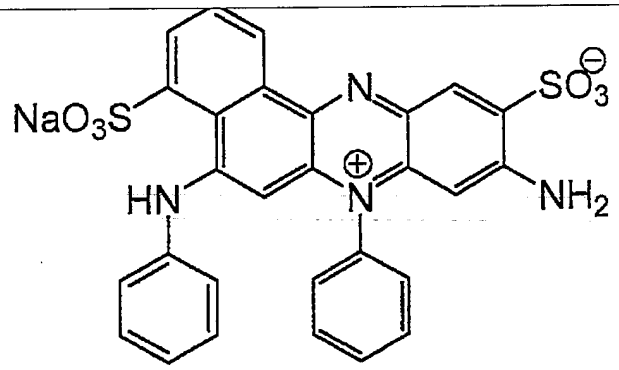
Les polymères présents pour prévenir la déposition de colorant, par exemple la polyvinylpyrrolidone, le polyvinylpyridine-N-oxyde et le polyvinylimidazole, sont préférablement absents de la formulation.

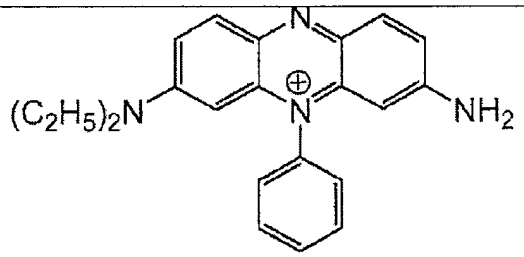
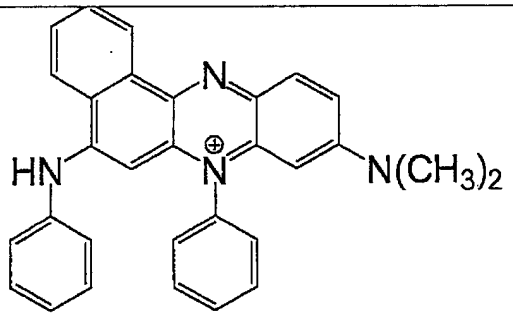
ENZYMES

La composition de traitement de linge peut contenir une enzyme.

**Exemples**

Structure des colorants

| | Structure |
|---|---|
| Colorant 1<br>Comparatif<br>Un colorant azine anionique |  |

| | |
|---|---|
| Colorant 2<br>Comparatif<br>Un colorant azine cationique |  |
| Colorant 6 |  |

**Exemple 1.** Comparaison des propriétés de ternissement

Les tissus en coton et polycoton tissé sont lavés dans une solution de lavage aqueuse (eau déminéralisée) contenant 1 g/L d'alkylbenzènesulfonate linéaire, 1 g/L de carbonate de sodium et 1 g/L de chlorure de sodium selon un rapport lessive/tissu de 30:l. A la solution de lavage est ajouté un colorant de nuançage de façon à ce que la densité optique (5cm) à l'absorption optique maximale dans la plage 400-750nm soit 0.5 et 0.1. Après 30 minutes d'agitation, les tissus sont retirés, rincés et séchés. Après le lavage, les spectres de réflectance sont mesurés sur un réflectomètre et la couleur exprimée comme des valeurs CIE L* a* b*, et la blancheur exprimée comme valeur Ganz.

Le ternissement du tissu est exprimé comme la couleur totale déposée sur le tissu donnée par la valeur ΔE :

$$\Delta E = [(L_c-L_d)^2 + (a_c-a_d)^2 + (b_c-b_d)^2]^{0.5}$$

où $L_c$, $a_c$ et $b_c$ sont les valeurs CIE L a b des tissus témoins lavés sans colorant et $L_d$, $a_d$ et $b_d$ sont les valeurs CIE L a b des tissus lavés avec le colorant.

La blancheur renforcée du tissu est exprimée comme AGanz = Ganz (colorant) - Ganz (témoin).

Pour chaque colorant, l'effet du blanchissement versus le ternissement du tissu est mesuré avec le rapport AGanz/ΔE ; une valeur supérieure représente une blancheur supérieure avec moins de ternissement.

Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous.

| | ΔGanz/ΔE | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Coton | | Polycoton | |
| | OD=0.1 | OD=0.5 | OD=0.1 | OD=0.5 |
| Colorant 1* | 7.0 | 6.9 | 6.5 | 6.6 |
| Colorant 2* | 3.4 | 3.4 | 4.1 | 3.2 |
| Colorant 6 | 6.0 | 6.0 | 6.5 | 6.8 |

*comparatif

**Exemple 2.** Comparaison des propriétés de blanchissement sur les tissus

La comparaison des valeurs AGanz de l'expérience 1 montre que le colorant 6 confère au polycoton et au coton une blancheur améliorée, à la différence du colorant 1. Ceci survient en raison d'une grande déposition de colorant sur le polycoton pour le colorant 6.

| | ΔGanz (cotons) | ΔGanz (polycotons) |
|---|---|---|
| Colorant 1* | 22 | 5 |
| Colorant 6 | 25 | 17 |

*comparatif

**<u>Formulations en poudres de base A, B, C et D exemplaires</u>**

| **Formulation** | **A** | **B** | **C** | **D** |
|---|---|---|---|---|
| NaLAS | 15 | 20 | 10 | 14 |
| NI (7EO) | - | - | - | 10 |
| Tripolyphosphate de Na | - | 15 | - | - |
| Savon | - | - | - | 2 |
| Zéolite A24 | 7 | - | - | 17 |
| Silicate de sodium | 5 | 4 | 5 | 1 |
| Carbonate de sodium | 25 | 20 | 30 | 20 |
| Sulfate de sodium | 40 | 33 | 40 | 22 |
| Carboxyméthylcellulose | 0.2 | 0.3 | - | 0.5 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Chlorure de sodium | - | - | - | 5 |
| Lipase | 0.005 | 0.01 | - | 0.005 |
| Protéase | 0.005 | 0.01 | - | 0.005 |
| Amylase | 0.001 | 0.003 | - | - |
| Cellulase | - | 0.003 | - | - |
| Violet acide 50 | 0.0015 | 0.002 | - | - |
| Violet direct 9 | 0.0001 | | - | - |
| Violet direct 54 | - | 0.0002 | - | 0.0001 |
| Colorant azine cationique | 0.0015 | 0.002 | 0.002 | 0.003 |
| Agent fluorescent | 0.1 | 0.15 | 0.05 | 0.3 |
| Eau/impuretés/traces | reste | reste | reste | reste |

Les formulations de poudre A, B, C et D sont faites avec le bleu de base 13 et le colorant 6 des exemples respectivement à titre de colorant azine cationique.

**Formulations liquides de base A, B, C et D exemplaires**

| **Formulation** | **A** | **B** | **C** | **D** |
|---|---|---|---|---|
| NaLAS | 14 | 10 | 15 | 21 |
| NI (7EO) | 10 | 5 | 21 | 15 |
| SLES (3EO) | 7 | 10 | 7 | - |
| Savon | 2 | 4 | 1 | 0 |
| Acide citrique | 1 | 1 | - | 1 |
| Glycérol | 0 | 1 | 5 | 0 |
| Propylène glycol | 5 | 3 | 0 | 4 |
| Chlorure de sodium | 1 | - | - | - |
| Polymères aminés éthoxylés | 0.5 | 1 | - | - |
| Triéthanolamine | 0 | 0.5 | 3 | 1 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Parfum | 0.2 | 0.1 | 0.3 | 0.4 |
| Protéase | 0.005 | 0.01 | - | 0.005 |
| Amylase | 0.001 | 0.003 | - | - |
| Lipase | - | 0.003 | - | - |
| Agent fluorescent | 0.01 | 0.15 | 0.05 | 0.3 |
| Colorant azine cationique | 0.002 | 0.003 | 0.0008 | 0.004 |
| Violet solvant 13 | - | 0.0002 | 0 | 0.001 |
| Eau/impuretés/traces | reste | reste | reste | reste |

Les formulations liquides A, B, C et D sont produites avec le bleu de base 13 et le colorant 6 des exemples respectivement à titre de colorant azine cationique.

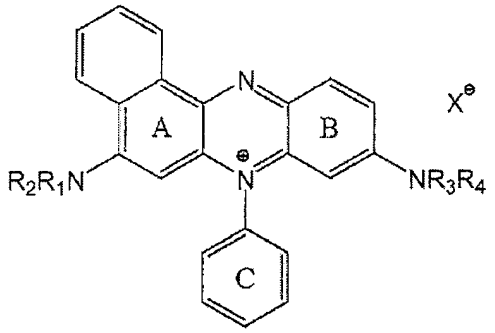
Pour les formulations en poudre et liquides, les taux enzymatiques sont donnés en pourcentage d'enzyme pure. NI(7EO) désigne R-$(OCH_2CH_2)_n$OH, où R est une chaîne alkyle de $C_{12}$ à $C_{15}$, et n est 7. NaLAS est un alkylbenzènesulfonate linéaire (LAS) et (SLES (3EO)) est un sulfate (3.0) de polyéthoxylate d'alkyle $C_{12}$-$C_{13}$.

Une formulation de conditionneur de rinçage, à utiliser au stade de rinçage du linge, est également conçue. Elle contient 13.7wt% de chlorure de N,N-di(suifoyloxyéthyl)-N,N-diméthylammonium, 1.5wt% de parfum, 0.004wt% de bleu de base 13 et de colorant 6 des exemples respectivement à titre de colorant azine cationique, des traces et l'eau.

**Nous revendiquons :**

1. Une composition de traitement du linge contenant :

(i) de 2 à 70 wt% d'un tensioactif ;
(ii) de 0.005 à 2 wt % d'un agent fluorescent ; et
(iii) de 0.0001 à 0.1 wt% d'un colorant azine cationique bleu ou violet, le colorant azine est sélectionné de la structure suivante :




où $X^-$ est un anion négatif ;
au maximum trois des groupes $R_1$, $R_2$, $R_3$ et $R_4$ sont H et sont indépendamment sélectionnés parmi : une chaîne polyéther, benzyle, phényle, benzyle substitué par amine, phényle substitué par amine, $COCH_3$, H, une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée ; une chaîne alkyle linéaire qui est substituée par un ou plusieurs groupes sélectionnés parmi : des groupes esters ; Cl ; F ; CN ; OH ; $CH_3O^-$ ; $C_2H_5O^-$ ; et phényle ; et le colorant n'est pas lié par covalence à un substituant chargé négativement.

2. Une composition de traitement du linge conformément à la revendication 1, où au maximum deux des groupes $R_1$, $R_2$, $R_3$ et $R_4$ sont H.

3. Une composition de traitement du linge conformément à la revendication 2, où au maximum un des groupes $R_1$, $R_2$, $R_3$ et $R_4$ est H.

4. Une composition de traitement du linge conformément à l'une des revendications précédentes, où $R_1$, $R_2$, $R_3$ et $R_4$ sont indépendamment sélectionnés parmi : H, $CH_3$, $C_2H_5$, phényle, et un groupe benzyle portant une amine sélectionnée parmi $-NH_2$ ; $-N(CH_3)_2$ et $-N(C_2H_5)_2$.

5. Une composition de traitement du linge conformément à l'une des revendications précédentes, où le noyau aromatique C est substitué par un ou plusieurs groupes méthyles.

6. Une composition de traitement du linge conformément à l'une des revendications précédentes, où le colorant azine est substitué davantage par des groupes organiques non chargés ayant un poids moléculaire total inférieur à 400.

7. Une composition de traitement du linge conformément à la revendication 6, où les groupes organiques non chargés sont sélectionnés parmi : $NHCOCH_3$, $CH_3$, $C_2H_5$, $CH_3O$, $C_2H_5O$, amine, Cl, F, Br, I, $O_2$, $CH_3SO_2$ et CN.

8. Une composition de traitement du linge conformément à la revendication 1, où le colorant est sélectionné parmi : le bleu de base 14 et le bleu de base 13.

9. Une composition de traitement du linge conformément à l'une des revendications précédentes, où l'agent fluorescent est sélectionné du groupe comprenant : le 2 (4-styryl-3-sulfophényl)-2H-naphtol[l,2-d]-triazole sodique, le 4,4'-bis{[(4-anilino-6-(Nméthyl-N-2hydroxyéthyl)amino-1,3,5-triazin-2-yl)]amino} stilbène-2-2' disulfonate disodique, le 4,4'-bis{[(4-anilino-6-morpholino-1,3,5-triazin-2-yl)]amino}stilbène-2-2' disulfonate disodique et le 4,4'-bis(2- sulfostyryl)biphényle disodique.

10. Un procédé domestique de traitement d'un tissu, qui comprend les étapes suivantes :

(i) traiter un tissu avec une solution aqueuse d'un colorant azine comme défini dans l'une des revendications précédentes 1 à 8, la solution aqueuse comportant de 1 ppb à 1 ppm de colorant azine et de 0.0 g/L à 3 g/L d'un tensioactif ; et

(ii) rincer et sécher le tissu.

11. Un procédé domestique de traitement d'un tissu conformément à la revendication 10, où la solution aqueuse comprend un agent fluorescent dans la marge de 0.0001 g/l à 0.1 g/l.

**Nombre de lignes : 730**