

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 83 00701

-
- ⑤④ Compositions du type de gel douées de propriétés thixotropes pour machines à laver la vaisselle automatiques.
- ⑤① Classification internationale (Int. Cl. ³). C 11 D 7/16, 7/34.
- ②② Date de dépôt..... 18 janvier 1983.
- ③③ ③② ③① Priorité revendiquée : US, 18 janvier 1982, n° 339,915; 10 janvier 1983, n° 455,983.

- ④① Date de la mise à la disposition du public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 29 du 22-7-1983.

-
- ⑦① Déposant : Société dite : COLGATE-PALMOLIVE COMPANY. — US.

- ⑦② Invention de : Michel Julemont et Maurice Marchal.

- ⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

- ⑦④ Mandataire : Cabinet Lavoix,
2, place d'Estienne-d'Orves, 75441 Paris Cedex 09.

La présente invention concerne des compositions détergentes pour le lavage automatique de la vaisselle, douées de propriétés thixotropes, et qui sont facilement dispersables dans le milieu de lavage en assurant un nettoyage efficace de la vaisselle, de la verrerie, de la porcelaine, etc.

Les détergents pour machines domestiques à laver la vaisselle disponibles dans le commerce sous forme de poudre présentent plusieurs inconvénients, par exemple une composition non uniforme ; des opérations coûteuses nécessaires à leur fabrication ; une tendance à la prise en masse dans des conditions de forte humidité qui entraîne la formation de grumeaux difficiles à disperser, et un dégagement de poussières qui est une source d'irritation particulière pour les utilisateurs souffrant d'allergies. Par ailleurs, les formes liquides de ces compositions ne peuvent généralement pas être utilisées dans les machines à laver la vaisselle automatiques, en raison des forts degrés de moussage, des viscosités basses non acceptables et de la trop grande alcalinité.

Une activité récente de recherche et de développement s'est concentrée sur la forme gel ou "thixotrope" de ces compositions, par exemple des agents de nettoyage et produits pour machines à laver la vaisselle automatiques, caractérisé comme étant des pâtes thixotropes. Les produits pour machines à laver la vaisselle ainsi fournis sont principalement critiquables du fait qu'ils ne sont pas suffisamment visqueux pour rester "immobiles" dans le bac de distribution de la machine, et de plus, ils laissent des taches sur la vaisselle, les verres, la porcelaine, etc. De façon idéale, les compositions de nettoyage thixotropes doivent être très visqueuses au repos, avoir la plasticité (Bingham), et avoir une limite d'élasticité relativement élevée. Cependant, lorsqu'elles sont soumises à des efforts de cisaillement, par exemple lorsqu'elles sont secouées dans un récipient ou comprimées dans un orifice, elles doivent se fluidifier rapidement et, lorsque l'effort de cisaillement cesse, elles doivent revenir rapidement à l'état de haute viscosité/plasticité selon Bingham. La stabilité est aussi d'une importance primordiale, c'est-à-dire qu'il ne doit pas y avoir de signe notable de sépara-

tion de phases ou de suintement après un temps prolongé.

La préparation de compositions pour machines à laver la vaisselle automatiques sous forme de gel ayant les propriétés décrites ci-dessus s'est donc montrée très problématique, en particulier en ce qui concerne les compositions à utiliser dans les machines à laver la vaisselle domestiques. Pour une utilisation efficace, il est généralement recommandé que le détergent pour lavage automatique de la vaisselle, désigné ci-après par ADD, contienne (1) du tripolyphosphate de sodium (NaTPP) pour adoucir ou fixer les matières minérales de l'eau dure et pour émulsifier et/ou peptiser la saleté ; (2) du silicate de sodium pour apporter l'alcalinité nécessaire à une détergence efficace et pour assurer la protection du brillant et des dessins de la porcelaine fine ; (3) du carbonate de sodium, généralement considéré comme facultatif, pour améliorer l'alcalinité ; (4) un agent libérant du chlore pour favoriser l'élimination des petites taches de saleté qui provoquent un aspect tacheté ; et (5) un agent anti-mousse/surfactif pour réduire la mousse, de manière à améliorer l'efficacité de la machine et pour assurer la détergence requise. Voir, par exemple, SDA Detergents in Depth, " Formulations Aspects of Machine Dishwashing", Thomas Oberle (1974). Les agents de nettoyage s'approchant de la composition ci-dessus sont pour la plupart des liquides ou des poudres. La combinaison de tels ingrédients sous forme de gel efficace pour une utilisation en machine domestique s'est montrée difficile. Généralement, ces compositions ne contiennent pas d'hypochlorite comme agent de blanchiment, car celui-ci a tendance à réagir avec les autres ingrédients chimiquement réactif, en particulier le surfactif, en dégradant l'agent de mise en suspension ou thixotrope et en altérant son efficacité. Ainsi, le brevet des Etats-Unis d'amérique N° 4 115 308 décrit des pâtes thixotropes pour les machines automatiques à laver la vaisselle, contenant un agent de mise en suspension, par exemple

CMC (carboxyméthylcellulose), des argiles synthétiques, etc.; des sels inorganiques comprenant les silicates, phosphates, polyphosphates, etc., une petite quantité de surfactif et un suppresseur de mousse. L'agent de blanchiment n'est pas
5 décrit. Le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 4 147 650 est analogue et contient en outre un agent de blanchiment du type hypochlorite. Le produit est cependant décrit comme une suspension de détergent.

Le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 985 668
10 décrit des agents de nettoyage abrasifs ayant la consistance d'un gel contenant (1) un agent de mise en suspension, de préférence des types smectites et attapulgite d'argiles formant des colloïdes ; (2) un abrasif, par exemple du
sable quartzeux ou de la perlite ; et (3) une charge compre-
15 nant des polymères en poudre de faible densité, la perlite expansée, etc., qui a un effet de maintien en suspension et donc de stabilisation sur la composition en plus du fait de servir d'agent donnant du volume, de manière à remplacer
ainsi l'eau qui pourrait sinon provoquer une formation de
20 couche surnageante inopportune par suite d'un suintement et d'une déstabilisation de phases. Les ingrédients facultatifs comprennent l'hypochlorite comme agent de blanchiment, un surfactif stable en présence d'un agent de blanchiment et un tampon, par exemple des silicates, carbonates,
25 monophosphates, etc. Un auxiliaire de détergence tel que NaTPP peut être incorporé comme autre ingrédient facultatif pour assurer ou renforcer le rôle d'auxiliaire de détergence non fourni par le tampon, la quantité de cet additif ne dépassant pas 5 % de la totalité de la composition,
30 selon ce brevet. Le maintien de la valeur désirée de $\text{pH} > 10$ est assuré par les composants tampon/additif détergent. Un pH élevé est considéré comme minimisant la décomposition du chlore constituant l'agent de blanchiment et une interaction indésirable entre le surfactif et l'agent de blanchiment.
35 Lorsqu'il est présent, NaTPP est limité à 5 %, comme indiqué. Le destructeur de mousse n'est pas décrit.

Selon la présente invention, on a découvert qu'on

pouvait obtenir des compositions détergentes perfectionnées, convenant en particulier pour être utilisées dans les machines automatiques à laver la vaisselle, en particulier celles du type domestique, et qui ont les propriétés caractérisant avantageusement la structure thixotrope du type gel et contenant chacun des divers ingrédients nécessaires à une détergence efficace dans ces machines automatiques.

Ainsi, la présente invention se propose principalement de fournir une composition détergente ayant des propriétés thixotropes et convenant tout particulièrement à une utilisation dans une machine à laver la vaisselle automatique.

L'invention se propose encore de fournir une telle composition ayant une bonne stabilité physique sans signe évident de séparation importante de phases après des périodes prolongées de repos.

Un autre but de l'invention est de fournir une telle composition dans laquelle les problèmes associés à une interaction indésirable des ingrédients chimiquement actifs sont éliminés ou tout au moins notablement atténués.

L'invention se propose encore de fournir une telle composition ayant la stabilité susmentionnée dans les conditions fortement alcalines nécessaires à une action efficace du détergent.

Un autre but de l'invention est de fournir une telle composition ayant des propriétés rhéologiques perfectionnées présentant de plus grandes viscosités à de faibles taux de cisaillement et des viscosités inférieures aux taux élevés de cisaillement qui sont ainsi avantageusement adaptées à une utilisation dans le bac distributeur de machines à laver la vaisselle automatiques.

L'invention se propose encore de fournir une telle composition ayant des caractéristiques de faible mousage, une meilleure détergence et qui est facilement dispersable dans la machine à laver.

D'autres buts et avantages de l'invention ressortiront de la description qui va suivre.

La présente invention a ainsi pour objet,
5 dans son aspect le plus étendu, une composition détergente aqueuse normalement analogue à un gel pour machine à laver la vaisselle automatique, douée de propriétés thixotropes, comprenant, en poids, environ : (a) 5 à 35 % de tripolyphosphate de métal alcalin hydrosoluble ayant un
10 degré moyen d'hydratation d'environ 1 à 5 ; (b) 2,5 à 20% de silicate de sodium ; (c) 0 à 9 % de carbonate de métal alcalin hydrosoluble ; (d) 0,1 à 5 % de surface organique dispersable, stable en présence de l'agent de blanchiment ; (e) 0,1 à 0,5 % d'ester mono- ou dialkylique (C_{16} - C_{18})
15 d'acide phosphorique comme supprimeur de mousse ; (f) 3-20 % d'une solution de NaOCl à 13 % de Cl disponible ; (g) 1,5 à 10 % d'agent épaississant inorganique à base d'argile formant un colloïde ; et (h) une quantité suffisante d'hydroxyde de sodium pour fournir un pH de 10,5 à
20 13,5, ladite composition ayant un indice de thixotropie d'environ 2,5 à 10.

Les compositions pour le lavage automatique de la vaisselle ainsi formulées moussent peu ; elles sont stables aussi bien chimiquement que physiquement ; elles
25 sont facilement solubles dans le milieu de lavage et ont un maximum d'efficacité à des valeurs de pH correspondant le mieux à une meilleure efficacité de nettoyage, à savoir un pH de 10,5 à 13,5. Les compositions ont normalement la consistance d'un gel, c'est-à-dire une matière très
30 visqueuse, opaque, analogue à une gelée ayant une plasticité selon Bingham et des limites d'élasticité relativement élevées.

En conséquence, une force définie de cisaillement est nécessaire pour amorcer ou augmenter l'écoulement, comme il s'en produit dans le bac de distribution
35 sous agitation, d'une machine automatique à laver la vaisselle en fonctionnement. Dans ces conditions, la

composition est rapidement fluidifiée et facilement dispersée. Lorsque la force de cisaillement cesse, la composition fluide revient rapidement à une haute viscosité, une plasticité selon Bingham, très proche de sa consistance initiale.

En général, l'efficacité de ces compositions ADD est directement associée à (a) des taux de chlore disponible ; (b) l'alcalinité ; (c) la solubilité dans le milieu de lavage ; et (d) l'efficacité de l'agent anti-mousse. Il importe que le pH de la composition de ADD soit d'environ 10,5 à 13,5 et de préférence d'au moins 11,5 environ. L'utilisation de NaOH est ainsi essentielle, car sans NaOH, le pH des compositions ADD est inférieur à 10,5. A ce pH, le produit ADD est trop visqueux, c'est-à-dire analogue à un solide, et il ne se fluidifie donc pas sous les forces de cisaillement créées dans le bac distributeur dans des conditions normales de fonctionnement de la machine. Fondamentalement, la composition perd une grande quantité, sinon la totalité, de sa nature thixotrope. Dans ce cas, l'addition de NaOH est donc essentielle pour augmenter le pH et les propriétés d'écoulement. La présence de carbonate est souvent nécessaire car il agit comme tampon en permettant le maintien de la valeur nécessaire de pH. On doit cependant éviter un excès de carbonate, car il peut provoquer la formation de cristaux de carbonate analogues à des aiguilles, altérant ainsi la stabilité et/ou la fonctionnalité du produit ADD. La soude caustique joue en outre le rôle primordial de neutraliser l'ester d'acide phosphorique supprimeur de mousse.

D'autres critères régissant le choix des ingrédients et essentiels pour assurer un produit ADD stable et efficace ayant des propriétés thixotropes sont les suivants : le NaTPP doit être exempt de métal lourd, car ce dernier a tendance à décomposer l'hypochlorite de sodium. En moyenne, le NaTPP contient environ 5 à 15 % en

poids d'eau, ce qui correspond à un degré moyen d'hydratation d'environ 1 à 5. Si l'on utilise seulement l'hexahydrate, le produit détergent est liquide et à peu ou pas de caractère thixotrope. Si l'on n'utilise que le NaTPP anhydre, le produit est trop épais et donc inapproprié. On obtient des compositions efficaces, par exemple, en utilisant un rapport en poids de 0,5:1 à 2:1 de NaTPP anhydre au NaTPP hexahydraté, des valeurs d'environ 1:1 étant particulièrement préférables. Le suppresseur de mousse est essentiel pour augmenter l'efficacité de la machine à laver la vaisselle et pour réduire les effets déstabilisants qui pourraient se produire en raison de la présence d'excès de mousse dans la machine à laver pendant l'utilisation. Des taux de chlore disponible sont fournis dans ce cas par l'hypochlorite de sodium au lieu, par exemple, des dichloroisocyanurates utilisés dans les détergents en poudres courants.

Le produit ADD présente de meilleures propriétés rhéologiques comme déterminé par un essai de la viscosité du produit en fonction de la vitesse de cisaillement. Des études confirment que les compositions présentent une plus haute viscosité à un faible taux de cisaillement et une plus faible viscosité à un taux de cisaillement élevé, ces résultats indiquant une fluidification et une gélification efficaces se situant bien dans la gamme des taux de cisaillement exercés dans la machine à laver la vaisselle. En pratique, ceci signifie de meilleures caractéristiques d'écoulement et de traitement ainsi qu'un moindre suintement dans le bec de distribution de la machine, comparativement aux produits ADD liquides courants. Pour des taux de cisaillement appliqués correspondant à 3-30 tr/min les viscosités (Brookfield) se situent, de façon correspondante, entre environ 15000 - 30000 mPa.s et environ 3000-5000 mPa.s comme mesuré à la température ambiante à l'aide d'un viscomètre Brookfield LVT après 3 minutes en utilisant une broche N°4. Un taux de cisaillement de $7,4 \text{ s}^{-1}$ correspond à une vitesse de la broche d'environ 3 tr/min. Une augmen-

tation d'à peu près dix fois le taux de cisaillement produit une diminution de viscosité de six à sept fois. Avec les gels de ADD courants, la diminution correspondante de viscosité n'est que d'environ deux fois. En outre, avec ces compositions, la viscosité initiale déterminée à environ 5 3 tr/min n'est que d'environ 2500-2700 mPa.s. Les compositions de l'invention présentent donc des seuils de fluidification à des taux de cisaillement plus faibles et de plus grands domaines de fluidification exprimés en termes d'augmentation 10 incrémentielles du taux de cisaillement conduisant à une diminution incrémentielle de viscosité. Cette propriété des produits ADD de l'invention est résumée en termes d'indice de thixotropie (TI) qui mesure le rapport de (a) la viscosité apparente à 3 tr/min à (b) la viscosité 15 apparente à 30 tr/min. Les compositions de l'invention ont une valeur TI d'environ 2,5 à 10, et de préférence de 6 à 8. Chacune des compositions de ADD testée présente un retour important et rapide à l'état de repos initial lorsque la force de cisaillement cesse.

20 Pour préparer le produit ADD, on doit dissoudre ou disperser tout d'abord tous les sels inorganiques, c'est-à-dire carbonate, silicate et tripolyphosphate, dans le milieu aqueux. L'agent épaississant est ajouté en dernier. L'ester d'acide phosphorique utilisé comme 25 suppresseur de mousse est préalablement préparé sous forme d'une dispersion aqueuse, comme l'agent épaississant. La dispersion d'ester, la soude caustique et les sels inorganiques sont tout d'abord mélangés à températures élevées en solution aqueuse (eau désionisée) et ensuite refroidis, en 30 utilisant une agitation continue. L'agent de blanchiment, le surfactif et la dispersion d'agent épaississant à la température ambiante sont ensuite ajoutés à la solution refroidie (25-35°C). La quantité d'eau utilisée est telle qu'elle assure une concentration en ingrédient actif dans 35 le produit ADD d'environ 35 à 75 %, une gamme d'environ 50 à 65 % étant préférable.

Les sels inorganiques comprennent, par rapport au poids total de produit, environ : (a) 5 à 35 %, et de préférence environ 20 à 30 % de NaTPP ; (b) 2,5 à 20 %, et de préférence environ 10 à 15 % de silicate de sodium ayant un rapport $\text{NaO}_2:\text{SiO}_2$ d'environ 0,3 à 0,5 %, et (c) 0 à 9 %, de préférence environ 4 à 7 %, de carbonate de métal alcalin, de préférence le carbonate de sodium. Ces sels doivent fournir une concentration totale en sel d'environ 20 à 50 %, et de préférence d'environ 35 à 45 %.

10 L'agent de blanchiment comprend une solution d'hypochlorite (NaOCl) à 13 % de Cl disponible, en des quantités d'environ 3-20 %, de préférence d'environ 7-12%.

La soude caustique, comme indiqué, doit être en quantité suffisante pour maintenir un pH de 10,5 à environ 13,5, et de préférence d'environ 11,5 à environ 12,7. Généralement, ces quantités sont d'environ 0,5 à 3 %, et en tout cas, au moins suffisantes pour neutraliser l'ester d'acide phosphorique qui est le supprimeur de mousse.

Le supprimeur de mousse préféré comprend les esters mono- et dialkyliques en C_{16} - C_{18} d'acide phosphorique dans une plage d'environ 0,1 à 0,5 %, et de préférence d'environ 0,15 à 0,3 %, les quantités particulières dépendant en partie de la quantité de surfactif présente.

Les surfactifs utiles ici doivent être stables en présence de l'hypochlorite de blanchiment, et ils comprennent de préférence ceux des types anioniques, oxydes d'amine, oxyde de phosphine, sulfoxyde et bétaine, les premiers étant ceux que l'on préfère. On les utilise en des quantités comprises entre environ 0,1 et 5 %, et de préférence d'environ 0,3 à 0,8 %. Pour assurer une suppression convenable de la mousse, il est généralement souhaitable de maintenir un rapport en poids du surfactif au supprimeur de mousse d'environ 10:1 à 1:1, et de préférence d'environ 1,5 : 1 à 4 : 1. Des surfactifs particulièrement préférés sont les $\overline{\text{Oxydes de mono- et/ou dialkyldiphényle}}$ -mono- et/ou disulfonates alcalins à groupes alkyle en C_8 à C_{14} linéaires ou ramifiés disponibles dans

le commerce, par exemple sous la désignation DOWFAX 3B-2 et DOWFAX 2A-1. En général, les paraffine-sulfonates ont tendance à perturber, sinon à détruire, la thixotropie car on a constaté qu'ils augmentaient excessivement la viscosité en provoquant de graves problèmes de force de cisaillement. En outre, le surfactif doit être compatible avec les autres ingrédients de la composition. D'autres surfactifs appropriés comprennent les alkylsulfates, alkylsulfonates, alkylarylsulfonates primaires et les alkylsulfates secondaires. Des exemples sont les alkylsulfates de sodium en C_{10} - C_{18} tels que le dodécylsulfate de sodium, le suif-alcool-sulfate de sodium, les alcane-sulfonates de sodium en C_{10} - C_{18} tels que l'hexaécyl-1-sulfonate ; les alkylbenzènesulfonates de sodium en C_{12} - C_{18} , tels que le dodécylbenzènesulfonate de sodium et les sels de potassium correspondants.

Comme autres surfactifs ou détergents appropriés, les surfactifs du type d'oxyde d'amine ont par exemple la structure R_2R^1NO dans laquelle chaque symbole R est un groupe alkyle inférieur, par exemple méthyle, et R^1 est un groupe alkyle à longue chaîne ayant 8 à 22 atomes de carbone, par exemple un groupe lauryle, myristyle, palmityle ou cétyle. Au lieu d'un oxyde d'amine, on peut utiliser un surfactif correspondant de type oxyde de phosphine R_2R^1PO ou sulfoxyde RR^1SO . Les surfactifs du type bêtaïne ont par exemple la structure $R_2R^1N^+R''COO^-$, dans laquelle chaque symbole R est un groupe alkyle inférieur, R^1 est un groupe alkyle à longue chaîne comme ci-dessus et R'' est un groupe alkylène ayant 1 à 5 atomes de carbone. Des exemples particuliers de ces surfactifs sont l'oxyde de lauryldiméthylamine, l'oxyde de myristydiméthylamine, l'oxyde de cocodiméthylamine, l'oxyde de suif-durci-diméthylamine, les oxydes de phosphine et sulfoxydes correspondants, et les bêtaïnes correspondantes comprenant l'acétate de dodécyldiméthylammonium, le pentanoate de tétradécyldiéthylammonium, l'hexanoate d'hexadécyldiméthylammonium, etc. A des fins de biodégradabilité, les groupes alkyle de ces surfactifs doivent être

linéaires et on les préfère.

Les surfactifs du type ci-dessus, tous bien connus dans la technique, sont décrits, par exemple, dans les brevets USA 3 985 668 et 4 271 030.

5 Des agents épaississants ou de mise en suspension utiles comprennent généralement les argiles inorganiques formant des colloïdes de type smectite et/ou attapulgite, les premières étant préférées. Ces matières affectent les propriétés rhéologiques de la composition et sont utili-
10 sées en des quantités comprises entre environ 2,5 et 4 %, la quantité choisie étant en tout cas suffisante pour conférer la plasticité selon Bingham désirée. Les argiles du type smectite comprennent la montmorillonite (bentonite), qui est le type préféré, l'hectorite, la saponite, etc.
15 Des matières de ce type sont disponibles sous des marques telles que Thixogel N° 1 et Gelwhite GP de la Société Georgia Kaolin Company (les deux étant des montmorillonites). Les argiles du type attapulgite comprennent les matières disponibles dans le commerce sous la marque Atta-
20 gel, c'est-à-dire Attagel 40, Attagel 50 et Attagel 150 de la Société Engelhard Minerals and Chemicals Corporation.

Des mélanges de smectite et d'attapulgite en des rapports en poids de 4:1 à 1:5 sont utiles dans le présent cas.

25 Les agents de mise en suspension du type ci-dessus sont bien connus en pratique, et sont décrits par exemple dans le brevet des USA 3 985 668 précité.

D'autres ingrédients utiles dans les présentes compositions de ADD comprennent des colorants destinés à
30 fournir une composition agréablement colorée. Ceux que l'on préfère en particulier sont les phtalocyanines chlorées et les polysulfures d'aluminosilicate qui fournissent respectivement des teintes verte et bleue.

35 Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif mais non limitatif de l'invention. Les pourcentages sont exprimés en poids et sur la base du produit total sauf spécification contraire.

Exemple 1

Une dispersion préliminaire de supprimeur de mousse, comprenant 0,16 g d'un mélange à 2:1 d'ester mono- et dialkylique en C₁₆-C₁₈ d'acide phosphorique, dans 6 g d'eau est préparée par mélange à 60°C pendant 30 minutes en utilisant un agitateur à disque(s). Cette dispersion est désignée par Partie I.

Une dispersion préliminaire de 3 g d'agent épaississant GELWHITE GP (hydratation), dans 17 g d'eau, est préparée en mélangeant à 70°C pendant 10 minutes en utilisant un mélangeur à lame en Z. Cette dispersion est désignée par Partie 2.

Les ingrédients suivants sont mélangés dans un mélangeur de Giusti à 50-60°C :

	%	<u>IA</u> %
15 Eau désionisée	16,9	
Partie I	6,16	0,16
Solution de soude caustique, à 49 % de NaOH	2,40	1,2
Carbonate de sodium	7,00	7,0
20 Solution de silicate de sodium (1:2,4) à 47,5 % de matières solides	13,74	6,5
TPP de sodium (sensiblement anhydre)*	12,00	11,54
25 TPP de sodium (hexahydraté)	12,00	9,36

Le mélange est refroidi à 25-30°C, en maintenant une agitation continue, et les ingrédients suivant y sont ajoutés à la température ambiante :

30 Solution d'hypochlorite de sodium - 13 % de chlore disponible	7,615	1,0
Partie 2 (dispersée avec une turbine à grande vitesse)	20,00	3,0
Dowfax 3B-2**	0,80	0,36

* c'est-à-dire contenant 0,5 % , en particulier 3 % ,
d'humidité

** [Oxyde de monodécyl/didécyldiphényle] disulfonate
de sodium, 45 % d'ingrédient actif.

5 On obtient une composition opaque (environ
40 % d'ingrédient actif) ayant une consistance analogue
à un gel. La composition est déterminée comme ayant un
indice de thioxotropie TI d'environ 7, selon le proces-
sus décrit ci-dessus, sur la base des valeurs de viscosi-
10 té apparentes de 28 000 mPa.s et de 4000 mPa.s à
3 tr/min et 30 tr/min respectivement. Lorsqu'on l'essaie
dans une machine automatique à laver la vaisselle munie
d'un bac distributeur, la composition ci-dessus fournit
une excellente efficacité de nettoyage et est facilement
15 et rapidement distribuée. On remarque que la composition
ne mousse pas, ce qui est satisfaisant. On observe peu ou
pas de séparation de phases après un repos prolongé dans
un récipient fermé. Le pH de la composition, mesuré sous
forme d'une solution à 1 % dans l'eau, est de 11,6.
20 Lorsqu'on effectue les estimations de l'essai de cisaille-
ment, on remarque que la composition revient rapidement
à sa consistance de repos initiale, ce qui indique qu'il
n'y a pas de perte notable de la limite d'élasticité
lorsqu'on opère dans les limites décrites ci-dessus,
25 c'est-à-dire dans les valeurs limites de force de cisail-
lement s'approchant au moins de celles que l'on rencon-
tre dans une machine à laver la vaisselle automatique
en fonctionnement. On n'obtient pas de différence décela-
ble lorsqu'on distribue le produit au moyen d'un tube
30 compressable au lieu du bac distributeur.

 L'exemple 1, qui illustre une concentration
combinée polyphosphate-carbonate-silicate d'environ
37 %, est répété, mais en faisant varier la concentra-
tion totale de ces sels dans les limites précédemment
35 indiquées. On obtient les meilleurs résultats à une
concentration de sels combinés d'au moins environ 30 %,

et en particulier lorsque la concentration en tripolyphosphate de sodium est d'au moins environ 20 %. Des concentrations supérieures de silicate, avantageuses pour protéger le brillant et les dessins de la porcelaine, confèrent également une plus grande alcalinité pouvant être compensée par une réduction correspondante de la concentration de soude caustique et/ou un réglage de la concentration du carbonate de sodium (tampon). La composition semble être très sensible, quant aux résultats, aux variations de la concentration de NaTPP (la gamme de concentration supérieure est plus efficace) ainsi que de son degré d'hydratation. Des variations de la concentration de surfactif nécessitent généralement des variations directes et correspondantes de la concentration de presseur de mousse pour parvenir aux degrés désirés de faible moussage.

Une diminution du pH de la composition au-dessous d'environ 10,5 s'accompagne d'une diminution importante de l'efficacité de la composition, ainsi que d'une diminution correspondante de la fluidité.

On obtient des résultats analogues lorsqu'on répète le processus de l'Exemple 1, mais en remplaçant les ingrédients correspondant par de l'alkylsulfate surfactif, par exemple un coco-alkylsulfate de sodium, l'argile du type attapulgite, par exemple Attagel 50 ; et un mélange à 2:1 de montmorillonite et de Attagel 50. L'addition de petites quantités, par exemple 0,003-0,05 %, de phtalocyanine chlorée et de colorants à base d'aluminosilicate comme colorants respectivement à la composition de l'Exemple 1 (incorporés avec la dispersion préliminaire d'épaississant ou ajoutés après-coup à la solution refroidie) donne des compositions agréablement colorées respectivement en vert et en bleu.

REVENDEICATIONS

1. composition aqueuse pour machine à laver la vaisselle automatique, caractérisée en ce qu'elle comprend environ en poids : (a) 5 à 35 % de tripolyphosphate de métal alcalin hydrosoluble ayant un degré moyen d'hydratation d'environ 1 à 5 ; (b) 2,5 à 20 % de silicate de sodium ; (c) 0 à 9 % de carbonate de métal alcalin hydrosoluble ; (d) 0,1 à 5 % de surfactif organique dispersable dans l'eau et stable en présence d'un agent de blanchiment ; (e) 0,1 à 0,5 % d'ester mono- et/ou dialkylique (en C₁₆-C₁₈) d'acide phosphorique comme supprimeur de mousse ; (f) 3 à 20 % de solution de NaOCl à 13 % de Cl disponible ; (g) 1,5 à 10 % d'un épaississant inorganique à base d'argile formant un colloïde ; et (h) une quantité suffisante d'hydroxyde de sodium pour fournir un pH de 10,5 à environ 13,5, la quantité d'ester d'acide phosphorique étant suffisante pour assurer des caractéristiques de faible moussage, la quantité d'hydroxyde de sodium étant au moins suffisante pour neutraliser ledit ester d'acide phosphorique, la composition ayant un indice de thixotropie d'environ 2,5 à 10.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le rapport en poids du surfactif au supprimeur de mousse est d'environ 10:1 à 1:1.

3. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la concentration totale de tripolyphosphate, de silicate et de carbonate est d'au moins environ 20 %.

4. Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce que la concentration de tripolyphosphate est d'environ 20 à 30 %.

5. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le tripolyphosphate comprend un mélange de ses formes sensiblement anhydre et hexahydratée en un rapport en poids correspondant d'environ 1:2 à 2:1.

6. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que le rapport en poids est d'environ 1:1.

5 7. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient de plus un colorant en une quantité assurant une teinte.

8. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit épaississant est une argile du type smectite et/ou attapulgite.

10 9. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit surfactif est un [oxyde d'alkyl-diphényle]-sulfonate de métal alcalin dont les groupes alkyle ont 8 à 14 atomes de carbone.

15 10. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit tripolyphosphate est un tripolyphosphate de sodium ; ledit carbonate est le carbonate de sodium ; ledit surfactif est un mélange de [oxyde de mono- et dialkyl-diphényle] disulfonates et ledit agent épaississant est la bentonite.

20 11. Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce qu'elle a un pH d'environ 11,5 à environ 12,7.

25 12. Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce qu'elle a un indice de thixotropie d'environ 6 à 8.