

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 675 514**

②1 N° d'enregistrement national :

**91 04952**

⑤1 Int Cl<sup>5</sup> : C 11 D 3/22

①2

**DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②2 Date de dépôt : 22.04.91.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 23.10.92 Bulletin 92/43.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : *ROQUETTE FRERES Société  
anonyme — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : *Videau Didier et Gosset Serge.*

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : *Cabinet Plasseraud.*

⑤4 **Produit de lavage à teneur réduite ou nulle en zéolithe.**

⑤7 **Produit de lavage, utile notamment pour le lavage de  
la vaisselle, caractérisé par le fait qu'il contient:**  
- moins de 5 % en poids, de préférence moins de 1 % en  
poids et, plus préférentiellement encore, une quantité nulle  
de zéolithe(s),  
- moins de 40 % en poids, de préférence moins de 20 %  
en poids et, plus préférentiellement encore, une teneur  
nulle de phosphate et  
- de 5 % à 75 % en poids et, de préférence, de 15 à 50 %  
en poids d'au moins un polysaccharide oxydé.

**FR 2 675 514 - A1**



PRODUIT DE LAVAGE A TENEUR REDUITE OU NULLE EN ZEOLITHE

La présente invention a pour objet un produit de  
5 lavage, notamment pour le lavage de la vaisselle, à teneur  
réduite ou nulle en zéolithe et contenant essentiellement  
un agent libérateur de chlore.

Elle vise également les produits du genre en  
question qui sont de plus à teneur réduite ou nulle en  
10 phosphates.

Depuis longtemps, les phosphates jouent un rôle  
prépondérant dans les produits de lavage, notamment en  
tant que séquestrants des cations qui forment des sels  
insolubles dans l'eau, en particulier les ions calcium et  
15 magnésium; les excellentes performances qu'ils permettent  
d'atteindre résident dans leur structure particulière.

Mais l'un des problèmes aigus auquel l'industrie  
des produits de lavage doit faire face, est le caractère  
très polluant desdits phosphates. En effet, leur présence  
20 dans les eaux usées provoque le phénomène bien connu de  
l'eutrophisation; et pour cette raison l'utilisation des  
phosphates dans les produits de lavage (vaisselle, linge  
ou autres) doit répondre à des contraintes, notamment  
écologiques, de plus en plus sévères.

Cet aspect écologique est d'autant plus marqué que  
25 les détergents puissants couramment employés et, en parti-  
culier, les produits utilisés dans les collectivités,  
contiennent des quantités élevées de phosphates pouvant  
dépasser 50%.

De nombreuses tentatives ont donc été faites dans  
30 le but de supprimer tout ou partie des phosphates dans les  
produits de lavage, y compris ceux destinés au lavage de  
la vaisselle et objets similaires (verrerie, porcelaine,  
coutellerie, pots, casseroles, etc.).

Il a notamment été proposé d'avoir recours, en  
35 tant qu'agent de remplacement total ou partiel des

phosphates, à l'acide nitrilotriacétique (NTA) et/ou à ses sels, en particulier le nitrilotriacétate de sodium, comme préconisé dans les brevets FR 2 208 975 et EP 82 564. Cependant, outre leur biodégradabilité imparfaite, ces produits sont soupçonnés fixer les métaux lourds, lesquels pourraient passer dans les eaux de boisson.

En conséquence de quoi, ces produits sont interdits dans certains pays. Plus généralement, il est souvent rendu obligatoire de limiter à 5% leur taux d'introduction dans les produits de lavage.

Il a également été proposé, dans le cadre de la recherche de solutions permettant de limiter l'usage des phosphates, de mettre en oeuvre des polymères polycarboxyliques particuliers à base de mélanges définis d'acides mono- et dicarboxyliques monooléfiniques et d'esters non ioniques desdits acides.

Il a notamment été préconisé, comme décrit dans les brevets EP 267 374 et FR 2 613 378, de faire appel à des dérivés d'acide acrylique et/ou méthacrylique ainsi qu'à des dérivés d'acide maléique et/ou itaconique, et en particulier aux copolymères de l'anhydride maléique et de l'acide acrylique.

Cependant, ces produits sont écologiquement peu acceptables du fait de leur très faible biodégradabilité.

Il a également été proposé d'avoir recours, en remplacement total ou partiel des phosphates, à des zéolithes d'origine naturelle ou synthétique, comme décrit dans le brevet EP 249 163.

Toutefois, si les zéolithes contribuent par leur pouvoir échangeur des cations, et notamment du calcium et du magnésium, à l'élimination desdits cations, leur substitution aux phosphates ne permet pas d'atteindre un degré de lavage satisfaisant aux exigences de la pratique.

De façon à améliorer la qualité du lavage de produits de lavage à base de zéolithes et contenant peu ou pas de phosphates, il a été proposé de combiner lesdites

zéolithes à divers autres agents tels que notamment l'acide nitrilotriacétique ou, comme envisagé dans le brevet EP 2 620 727, à un acide polyacrylique et/ou un polymère de polyacrylate.

5           Toutefois, qu'elles soient ou non associées à de tels agents, les zéolithes présentent l'inconvénient majeur de ne pas être solubilisables dans les bains de lavage et ainsi, de rester au moins partiellement déposées sur certains objets, entre autres les articles de verre-  
10 rie, sur lesquels elles restent visualisables après le lavage en machine et l'évaporation de l'eau de lavage.

          Ainsi l'incorporation de zéolithe(s) à doses élevées n'est-elle généralement pas recommandée, en pratique, dans le cadre du lavage de la vaisselle, en  
15 particulier de la verrerie.

          Toutefois, l'incorporation de zéolithe(s) à teneurs réduites, à savoir à des doses inférieures à environ 5% en poids dans les produits de lavage, peut être bénéfique dans certains cas, selon les enseignements des  
20 brevets EP 30 986 et CH 673 033 décrivant l'utilisation de ces produits respectivement en tant qu'agents abrasifs des salissures sèches et agents anti-corrosion/anti-agglomérant.

          Cependant, il découle de ce qui précède qu'il  
25 n'existait pas jusqu'alors de moyen apte à permettre aux produits de lavage de ce genre, de présenter l'ensemble des qualités requises pour les applications visées et notamment:

- une bonne efficacité de lavage et ce, pour des types  
30 variés de salissures et d'articles à traiter,
- une bonne compatibilité avec les exigences de protection de l'environnement et notamment la possibilité de réduire significativement l'apport simultané de phosphates et/ou d'autres additifs susmentionnés écologiquement  
35 inacceptables, voire de s'en affranchir.

Et la Société Demanderesse a eu le mérite de trouver qu'un tel moyen pouvait être constitué par la mise en oeuvre, au sein des produits de lavage du genre en question, d'au moins un polysaccharide oxydé.

5 En conséquence, l'invention a pour objet un produit de lavage, utile notamment pour le lavage de la vaisselle, caractérisé par le fait qu'il contient:

- moins de 5% en poids, de préférence moins de 1% en poids et, plus préférentiellement encore, une quantité  
10 nulle de zéolithe(s),

- moins de 40% en poids, de préférence moins de 20% en poids de phosphate et

- de 5 à 75% en poids et, de préférence, de 15 à 50% en poids d'au moins un polysaccharide oxydé.

15 En outre, comme il a déjà été souligné, la présence de polysaccharide oxydé au sein du produit de lavage selon l'invention permet, de façon remarquable, de s'affranchir de toute mise en oeuvre de phosphates et, selon un autre mode de réalisation avantageux de l'invention,  
20 ledit produit présente une teneur inférieure à 1% et, de préférence, substantiellement nulle en phosphates.

Dans le cadre de la présente invention, on entend plus particulièrement par "vaisselle", l'ensemble des objets utilisés, dans un cadre domestique ou non (collectivités, hôpitaux, écoles, industries diverses, etc.),  
25 pour la présentation et/ou l'absorption d'aliments et/ou de boissons et notamment, sans que cette liste ne soit limitative, les assiettes, plats, couverts, verres, tasses, soucoupes, bouteilles, casseroles et autres récipients alimentaires, les objets similaires à ceux sus-  
30 mentionnés mais non utilisés obligatoirement pour être mis en contact avec de la nourriture (coutellerie, verrerie, porcelaine, pots, flacons, vases, etc.) ainsi que les objets destinés à contenir, au moins temporairement, des  
35 substances non alimentaires de toutes natures et nécessitant d'être, à un moment donné, débarrassés desdites

substances tels que les articles de verrerie de laboratoire (flacons, tubes à essais, éprouvettes, pipettes, ballons, etc.).

Selon un mode de réalisation préférentiel du produit de lavage conforme à l'invention, le polysaccharide oxydé est choisi dans le groupe comprenant:

- les produits d'oxydation de di-, tri- et oligosaccharides possédant une fonction terminale de type aldonique,
- les produits d'oxydation d'hydrolysats d'amidon, de cellulose et d'hémicellulose possédant une fonction terminale de type aldonique,
- les mélanges quelconques contenant au moins deux quelconques des susdits produits d'oxydation.

Le polysaccharide oxydé peut notamment être constitué par le produit issu de l'oxydation d'un hydrolysats d'amidon obtenu par voie acide et/ou enzymatique, ledit hydrolysats présentant généralement un DE (Dextrose-Equivalent) d'environ 5 à environ 90 et contenant des proportions variables de dimères, trimères, oligomères et polymères de glucose. Il peut également être constitué par le produit issu de l'oxydation d'un hydrolysats d'hémicellulose tel qu'un D-galacto-D-mannane, un D-gluco-D-mannane, un L-arabino-D-xylane ou un D-xylo-arabinane.

Au sein des produits de lavage conformes à l'invention, les susdits produits d'oxydation pourront être présents, en tout ou partie, sous forme de sels d'acides, en particulier sous forme de sels de métaux alcalins.

Avantageusement, les polysaccharides oxydés pouvant être mis en oeuvre dans le cadre de la présente invention sont ceux qui sont obtenus à partir de produits --et notamment de tri-, d'oligosaccharides, d'hydrolysats d'amidon, de cellulose et d'hémicellulose-- dont seule, parmi l'ensemble des fonctions potentiellement oxydables qu'ils comportent, la fonction terminale (de type aldéhydrique avant oxydation) est substantiellement oxydée et ce, en une fonction de type aldonique.

De tels polysaccharides oxydés peuvent, en particulier si l'on recherche une oxydation véritablement qualifiable de "sélective" au niveau de la fonction terminale de type aldonique, être obtenus selon le procédé d'oxydation catalytique décrit par la Société Demanderesse dans son  
5 brevet EP 232 202.

Ils peuvent notamment consister en un produit d'oxydation d'un hydrolysat d'amidon ayant un DE d'environ 5 à environ 90 et présenter un indice d'acide I compris  
10 entre environ 1 et environ 20, ledit indice d'acide I étant exprimé en nombre de grammes de fonction carboxylique pour 100 g de polysaccharide oxydé et donné par la formule:

$$I = 100 \times \frac{\frac{DE}{180} \times 45}{100 + \frac{DE \times 218}{180} - DE} .$$

15

On pourra, dans le cadre de la présente invention, faire appel en particulier à des polysaccharides oxydés qui ont un indice d'acide compris entre environ 5 et environ 14 et qui sont obtenus par oxydation d'hydrolysats  
20 d'amidon ayant un DE compris entre environ 20 et environ 65.

Selon un autre mode de réalisation avantageux, le polysaccharide oxydé est un produit oxydé présentant, notamment de par son taux en sucres réducteurs, une bonne  
25 stabilité, en particulier au niveau de sa coloration, lorsque ledit produit oxydé est mis en oeuvre (lorsque l'on prépare ou l'on utilise le produit de lavage conforme à l'invention), à un moment quelconque et par exemple lors d'opérations d'atomisation, dans un environnement présentant un pH alcalin et/ou une température élevée, envi-  
30 ronnement apte à colorer (jaunissement plus ou moins prononcé) toute composition le contenant.

A ce titre, la Société Demanderesse a conçu et mis au point, en tant que produits nouveaux, des polysaccha-  
35 rides oxydés "stabilisés" présentant des taux peu élevés, généralement inférieurs à environ 0,6%, de préférence

inférieurs à 0,1% et encore plus préférentiellement inférieurs à 0,05% en poids, en sucres réducteurs.

En particulier, la Société Demanderesse a trouvé que les techniques d'hydrogénation appliquées à des  
5 polysaccharides oxydés, en particulier de type hydrolysats d'amidon oxydés, permettaient d'obtenir de tels produits, notamment des produits oxydés présentant un taux pratiquement nul en sucres réducteurs, "stabilisés" quant à un éventuel jaunissement en présence d'un environnement (pH  
10 alcalin, température élevée) favorisant ce type de phénomène.

Par techniques d'hydrogénation, on entend en particulier les techniques d'hydrogénation catalytique mettant en oeuvre, en continu ou en discontinu, au moins  
15 un catalyseur choisi dans les groupes IB, IIIB, IVB, VI, VII et VIII du tableau périodique et notamment dans le groupe comprenant le nickel, le platine, le palladium, le cobalt, le molybdène et les combinaisons de ces métaux.

On fera tout particulièrement appel aux techniques  
20 d'hydrogénation utilisant, fixé ou non sur un support inerte, du nickel de Raney comme catalyseur et ce, en présence ou non d'une source additionnelle d'hydrogène.

D'autres techniques d'hydrogénation pourront être employées faisant appel, en l'absence de catalyseur  
25 d'hydrogénation, à des sources d'hydrogène autres que le gaz hydrogène, par exemple aux borohydrures de métaux alcalins, en particulier le borohydrure de sodium.

Les polysaccharides oxydés, en particulier de type hydrolysats d'amidon oxydé, "stabilisés" à la suite de la  
30 mise en oeuvre de ces techniques d'hydrogénation, notamment ceux présentant un DE compris entre 5 et 90, un indice d'acide I compris entre 1 et 20 et "stabilisés" par hydrogénation catalytique, confèrent en outre aux compositions et produits de lavage dans lesquels ils sont introduits, des performances généralement comparables à celles  
35 observées avec les mêmes produits oxydés mais non



"stabilisés", voire des performances améliorées pour certains paramètres.

Il est remarquable de noter que la présence caractéristique d'au moins un polysaccharide oxydé au sein des produits de lavage selon l'invention, permet à ces derniers de répondre aux exigences de la pratique industrielle, notamment en termes d'efficacité et de protection de l'environnement et ce, :

- aussi bien dans le cadre du lavage de la vaisselle que dans celui d'autres articles, et notamment du linge, et
- pour des taux associés en zéolithe(s) ou phosphates significativement réduits, voire substantiellement nuls, y compris pour des taux substantiellement nuls à la fois en zéolithe(s) et phosphates, et
- sans obligation aucune de faire appel à des produits de type acide nitriloacétique, acide polyacrylique ou leurs sels respectifs.

Comme il sera exemplifié par la suite, il convient de signaler, entre autres, la remarquable efficacité des produits de lavage selon l'invention en ce qui concerne l'élimination des salissures de nature oxydable ou protéinique.

On notera, en particulier, que lesdits produits, contrairement à certaines formulations de l'art antérieur, n'entraînent aucune désactivation substantielle des agents de blanchiment, notamment des agents libérateurs de chlore, couramment employés dans les produits lessiviels destinés au lavage de la vaisselle.

Sans vouloir être liée par une quelconque théorie, la Société Demanderesse attribue, au moins en partie, l'excellence des performances des produits de lavage selon l'invention, à l'action stabilisante que joueraient les polysaccharides oxydés vis-à-vis desdits agents de blanchiment ainsi qu'à une certaine action complexante/dispersante des polysaccharides oxydés dans les bains lessiviels.

Dans le cadre de la présente invention, le terme "zéolithe" comprend tous les matériaux échangeurs d'ions de type aluminosilicates, qu'ils soient de nature cristalline ou amorphe, d'origine naturelle ou synthétique, 5 tels que décrits, par exemple, dans les brevets FR 2 620 727, CH 673 033, EP 30 986 et EP 249 163 susmentionnés. De tels produits sont, à titre d'exemples, disponibles dans le commerce sous les désignations "zéolithe A", "zéolithe B", "zéolithe X" ou "zéolithe HS".

10 On pourra notamment faire appel à un silico-aluminate de sodium cristallin de type "zéolithe A", en association ou non avec une autre zéolithe.

Il convient d'insister sur le fait que, comme énoncé ci-avant, si la présence de zéolithe(s) à taux réduits au sein des produits de lavage selon l'invention 15 est envisagée, elle n'est en aucun cas obligatoire.

Dans la pratique, le produit de lavage conforme à l'invention, lequel constitue un produit industriel nouveau, comprend également un ou plusieurs autres constituants choisis et ce, sans que cette liste ne soit limitative, dans le groupe comprenant les agents détergents, les agents séquestrants autres que les zéolithes et les phosphates, les agents tensio-actifs, les agents de blanchiment, les agents antimousse, les agents antiredéposition, les agents alcalins, les agents structurants, 25 les agents d'écoulement, les agents épaississants, les agents anticorrosion, les agents abrasifs, les agents solubilisants, les agents de charge, les enzymes et agents de stabilisation des enzymes, les bactéricides, les agents opacifiants, les azurants optiques, les agents colorants, 30 les parfums, etc., par exemple ceux décrits au niveau des brevets FR 2 208 975, FR 2 608 168, FR 2 620 727 et EP 30 986, EP 82 564 et EP 267 371 susmentionnés.

Les agents détergents et tensio-actifs pourront, 35 par exemple, être choisis parmi les produits anioniques synthétiques, tels que les sels hydrosolubles de métaux

alcalins des sulfates et sulfonates organiques comprenant des radicaux alcoyle d'environ 8 à 22 atomes de carbone, comme par exemple les dodécylbenzène sulfonates de sodium ou de potassium.

5 Ils pourront également être choisis parmi les produits non ioniques, tels que notamment les alcoylpolyglucosides ou les alcools gras éthoxylés.

Les agents séquestrants pourront, à titre d'exemples, être choisis parmi les mono- ou polyphosphates, 10 notamment les ortho-, pyro-, tripoly- et hexamétaphosphates, et plus particulièrement les tripolyphosphates de sodium (TPP-Na), les acides phosphoniques et/ou leurs sels respectifs, l'acide citrique, l'acide polyacrylique (AP), l'acide nitrilotriacétique (NTA) et/ou leurs sels respec- 15 tifs, notamment leurs sels de sodium, l'EDTA, etc.

Cependant, comme il a déjà été signalé, la présence caractéristique d'au moins un polysaccharide oxydé, en particulier oxydé "sélectivement" au niveau de sa fonction terminale, au sein des produits de lavage 20 conformes à l'invention, permet, de manière remarquable, auxdits produits d'être efficaces pour des taux constitutifs en phosphates, NTA, AP (ou leurs sels respectifs) généralement inférieurs à ceux communément rencontrés sur le marché, voire pour des taux substantiellement nuls en 25 chacun de ces composés.

En outre, et c'est là un autre aspect particulièrement avantageux de la présente invention, la mise en oeuvre d'au moins un polysaccharide oxydé, en particulier oxydé "sélectivement" au niveau de sa fonction terminale, 30 permet d'atteindre une efficacité de lavage (vaisselle notamment mais également linge) conforme aux exigences de la pratique et ce même pour des taux substantiellement nuls à la fois en phosphates et en zéolithes.

Les agents de blanchiment auxquels on peut faire 35 appel dans la constitution des produits de lavage conformes à l'invention sont notamment les agents libérateurs

de chlore, tels que les phosphates trisodiques chlorés, les hypochlorites de métaux alcalins, les acides (poly) chlorocyanuriques et leurs sels, la dichlorodiméthylhydantoïne.

5 De manière avantageuse, lorsqu'il sera présent, l'agent libérateur de chlore sera mis en oeuvre sous forme d'acide trichloro-isocyanurique (ATCC) et/ou de dichloro-isocyanurates de sodium (DCC-Na) ou de potassium (DCC-K), hydratés ou non.

10 Cependant, on peut également faire appel, en particulier dans les produits destinés au lavage du linge, à des agents de blanchiment peroxygénés et notamment à des perborates, des percarbonates, des persilicates, des persulfates ou des perphosphates de métaux alcalins, et en  
15 particulier au perborate de sodium.

L'agent alcalin pourra, entre autres, être choisi dans le groupe comprenant l'hydroxyde de sodium, les borates, les carbonates et les méta- ou disilicates de métaux alcalins, et notamment être constitué de carbonate  
20 et/ou de métasilicate de sodium, ce dernier produit ayant en outre une action protectrice vis-à-vis des métaux et autres surfaces dures (émaux, motifs de porcelaine fine).

L'agent épaississant pourra, à titre purement indicatif, consister en une argile minérale colloïdogène,  
25 notamment de type smectite, montmorillonite, bentonite, attapulгите, hectorite ou saponite.

L'agent structurant pourra, en particulier, être choisi, comme préconisé dans le brevet EP 215 637, parmi les sucres, les sucres hydrogénés et les mélanges quel-  
30 conques de ceux-ci et notamment ceux constitués de ou contenant, au moins en partie, un monosaccharide tel que le glucose ou le fructose et/ou un disaccharide tel que le maltose ou le saccharose et/ou les produits d'hydrogéné-  
tion de ceux-ci.

35 Les agents structurants pourront notamment être constitués de ou contenir, au moins en partie, du sorbitol

et notamment se présenter sous la forme de produits hydrogénés obtenus par hydrogénation d'hydrolysats d'amidon de DE variables.

A titre également purement indicatif:

- 5 - l'agent anti-redéposition pourra être constitué de carboxyméthylcellulose (CMC),
- l'agent de charge pourra être constitué de sulfate de sodium,
- les enzymes pourront être choisies dans le groupe  
10 comprenant les enzymes amylolytiques, cellulolytiques, lipolytiques et protéolytiques,
- l'agent antimousse pourra être de type siliconé ou de type ester d'acide phosphorique ou phosphonique et être  
15 choisi, en particulier, parmi les esters alkyliques d'acides phosphoniques tels que décrits au niveau des brevets FR 2 608 168 et FR 2 620 727 susmentionnés.

Les produits de lavage selon l'invention, utiles en particulier pour le lavage de la vaisselle effectué "à la main" ou en machines industrielles ou domestiques, se  
20 présenteront préférentiellement sous une forme solide, en particulier sous la forme de particules s'écoulant librement tels que granulés ou poudres. Ils pourront cependant également se présenter sous des aspects plus agglomérés (poudres compactes, pastilles) ou sous forme de liquides,  
25 de gels ou de pâtes.

La préparation des produits de lavage selon l'invention n'impose la mise en oeuvre d'aucun procédé et/ou appareillage autres que ceux communément employés par  
30 l'homme de l'art et pourra, par exemple, faire appel aux techniques classiques de séchage de suspensions aqueuses par atomisation et/ou aux techniques classiques de granulation.

La mise en oeuvre d'au moins un polysaccharide oxydé au sein des produits pour lavage selon l'invention et sa mise en présence éventuelle avec une zéolithe,  
35 pourront être opérées selon des modalités très diverses,

sous forme de poudres, de liquides ou de mélanges poudres/liquides, en une ou plusieurs étapes, chacune desdites étapes se faisant en présence ou non de tout ou partie des autres constituants desdits produits.

5           On pourra, par exemple, apporter ledit polysaccharide oxydé à une "pré-composition" de lavage se présentant déjà sous forme de poudre et contenant la majorité, voire la totalité des autres constituants du produit final.

10           De même, il sera possible, à titre indicatif, de disposer d'une composition de matière destinée à la préparation de produits de lavage selon l'invention, ladite composition associant déjà ledit polysaccharide oxydé à au moins l'un des autres constituants du produit  
15 final, y compris les éventuels zéolithes et/ou phosphates.

          Une telle composition de matière pourra notamment se présenter sous forme de particules s'écoulant librement obtenues, par exemple, par granulation d'un mélange associant, en présence ou non de tiers constituants,  
20 zéolithe(s) et polysaccharide(s) oxydé(s) et ce, avec un rapport pondéral zéolithe(s) / polysaccharide(s) oxydé(s) généralement inférieur à 1/1. La granulation pourra être effectuée par exemple sur un granulateur de type AEROMATIC ou un granulateur à assiettes.

25           Les produits de lavage obtenus sous des formes "non solides" telles que liquides, gels ou pâtes présenteront généralement une teneur en matières sèches d'environ 15 à environ 80%, en particulier de 30 à 50% et pourront, à titre d'exemple, être obtenus en augmentant, par un  
30 moyen quelconque et notamment par simple dissolution ou mise en suspension dans l'eau ou un autre liquide, l'humidité de produits de lavage selon l'invention préalablement préparés sous forme de poudres ou de granulés.

          Ils pourront également, dans d'autres cas, présenter  
35 une formule sensiblement différente de celle retenue pour les poudres ou granulés, notamment en ce qui concerne

la teneur en adjuvants tensio-actifs.

L'invention pourra être encore mieux comprise à l'aide des exemples qui suivent et qui font état de certains modes de réalisation particulièrement avantageux des produits selon l'invention dont l'utilisation ne doit pas être considérée comme strictement limitée aux domaines plus particuliers du lavage de la vaisselle et du linge mais, au contraire, être entendue comme s'appliquant à tous types d'opérations de lavage, notamment celles appliquées à des objets ou substrats (sols, murs, récipients de grands volumes, etc.) dont il conviendrait d'éliminer des salissures de mêmes natures que celles décrites ci-après.

Pour mettre en évidence l'efficacité des produits de lavage conformes à l'invention pour le lavage de la vaisselle, la Société Demanderesse a effectué des essais comparatifs en utilisant, d'une part un produit de l'art antérieur, désigné par la lettre T et dont la constitution apparaît dans le Tableau I ci-après et, d'autre part, trois produits de lavage selon l'invention, désignés respectivement par les lettres A, B et C et dont les taux respectifs en polysaccharide(s) oxydé(s) et éventuellement en phosphates sont repris dans le Tableau II en regard des 40% de phosphates (tripolyphosphate de Na) contenus dans le produit T.

25 TABLEAU I

Constituants	Marque de fabrique ou formule	Société productrice	% en poids
Alcool gras éthoxylé	PLURAFAC LF 403	BASF	2
Métasilicate de Na	SiO <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> O anhydre	PROLABO	40
Carbonate de Na	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	PANREAC	6
Sulfate de Na	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	PANREAC	10
Dichloroisocyanurate de Na	Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> N <sub>3</sub> Na	ALDRICH	2
35 Tripolyphosphate de Na	Na <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	BUDENHEIM	40

TABLEAU II

Constituants	Composition (% en poids)			
	T	A	B	C
Tripolyphosphate de Na	40	20	10	-
Polysaccharide oxydé	-	20	30	40

5  
10 Dans le cadre de ces essais, la Société Demande-  
resse a mis en oeuvre, en tant que polysaccharide oxydé  
contenu dans les produits de lavage selon l'invention, un  
produit issu de l'oxydation d'un hydrolysate d'amidon ayant  
un DE de 37 environ, ledit produit présentant un indice  
d'acide I de 8,6 environ.

15 Lesdits essais comparatifs consistent en des essais  
de lavage qui ont été effectués à l'aide d'une machine à  
laver la vaisselle de marque MIELE de LUXE G 540 d'une  
capacité de 12 couverts.

20 La machine est alimentée avec de l'eau courante  
d'une dureté de 22°TH. La dureté de l'eau vérifiée après  
passage sur résine est de 4°TH. Les résines sont régénérées  
tous les six essais. La température moyenne de l'eau  
d'alimentation est de 20-21°C.

25 Le couvert type utilisé correspond à celui précisé  
dans la norme NF 73175. Pour des raisons d'encombrement,  
les douze cuillères à thé et le grand plat rond n'ont pas  
été utilisés.

30 Les pièces sont disposées dans la machine selon les  
indications du constructeur, de manière immuable pour tous  
les essais.

35 Un cycle de lavage comprend: un prélavage de 4 min,  
un lavage à 55°C de 27 min, un rinçage intermédiaire de 2  
min, un rinçage à 70°C de 22 min et un séchage de 16 min.  
La durée totale du cycle de lavage est d'environ 1 h 20  
min.

40 g de produit de lavage sont exactement pesés



dans tous les cas. Le produit de rinçage et le sel régénérant sont de marque SUN.

Les salissures sont celles préconisées dans la norme NF C 73176, à savoir de l'oeuf, de la margarine, du thé, du lait reconstitué à partir de poudre, de la semoule et des épinards.

Après avoir subies les préparations décrites dans la norme NF C 73176, ces salissures sont déposées sur des couverts avec la répartition suivante:

- 10 - oeuf, semoule et épinards sur les assiettes,
- thé sur les tasses,
- lait sur les verres,
- margarine sur le plat ovale,
- oeuf et épinards sur les fourchettes,
- 15 - semoule sur les cuillères à soupe,
- les soucoupes, couteaux, cuillères à dessert, le plat creux rond, le bol, les cuillères et fourchettes de service et les cuillères à sauce ne sont pas salis.

On laisse sécher pendant 30 minutes les salissures déposées sur les couverts avant de charger ces derniers dans la machine à laver. La vaisselle salie reste ensuite 15 à 20 heures dans la machine porte fermée.

Après le lavage et le séchage dans la machine à laver, chaque pièce est retirée soigneusement de la machine et examinée soigneusement afin d'être classée dans l'une des trois catégories ci-après:

- Catégorie N°1: pièces propres ne présentant aucune tache; correspond à 2 points.
- Catégorie N°2: pièces comportant des défauts mineurs: portant de une à quatre taches chacune, l'ensemble de ces taches ayant une surface totale inférieure ou égale à 4 mm<sup>2</sup>; correspond à 1 point.
- Catégorie N°3: pièces inacceptables portant plus de quatre taches ou des taches ayant une surface totale supérieure à 4 mm<sup>2</sup>; correspond à 0 point.

Le total des points obtenus divisé par deux fois

le nombre total de pièces donne un pourcentage définissant l'efficacité du lavage.

A chaque essai, nous avons adopté deux modes d'évaluation:

- 5 1. seules sont prises en compte les salissures restantes,
2. salissures restantes, plus gouttes d'eau séchées, plus voiles.

Chaque produit est soumis à trois essais.

**EXEMPLE 1**

- 10 Une première série d'essais a été réalisée avec le produit T selon l'art antérieur, contenant 40% en poids de phosphates. Les résultats obtenus pour le produit T dans le cadre de tests de lavage effectués selon la norme NF C 73176, sont rassemblés dans le tableau III ci-après.

TABLEAU III

Produit T lère série	Salissures restantes			Salissures + voiles + traces eau		
	Essai 1 % efficacité	Essai 2 % efficacité	Essai 3 % efficacité	Essai 1 % efficacité	Essai 2 % efficacité	Essai 3 % efficacité
Désignation vaisselle 127 pièces						
12 assiettes plates	91,7	87,5	87,5	91,7	87,5	87,5
12 assiettes creuses	100	100	100	100	95,8	100
12 assiettes à dessert	91,7	91,7	87,5	91,7	91,7	87,5
12 sous-tasses	95,8	95,8	100	95,8	95,8	100
12 fourchettes	87,5	83,3	79,2	87,5	83,3	75
12 couteaux	91,7	95,8	91,7	87,5	87,5	87,5
12 cuillères à soupe	95,8	95,8	95,8	91,7	91,7	87,5
12 cuillères à dessert	95,8	95,8	95,8	95,8	91,7	95,8
12 verres	83,3	95,8	91,7	83,3	91,7	83,3
12 tasses	100	87,5	100	95,8	87,5	100
1 plat ovale	)	)	)	)	)	)
1 plat creux rond	)	)	)	)	)	)
1 bol	)	)	)	)	)	)
2 cuillères de service	100	100	100	85,7	87,5	85,7
1 fourchette de service	)	)	)	)	)	)
1 cuillère de service	)	)	)	)	)	)
% efficacité lavage par essai	93,7	93,3	93,3	91,7	90,15	90,15
% efficacité lavage par évaluation		93,4			90,7	
% efficacité lavage totale			92,05			

Il résulte globalement du tableau III que la vaisselle lavée avec le produit T a un aspect très net et brillant avec, dans l'ensemble, peu de restes de salissures et peu de traces d'eau séchées. On constate de très  
5 légers restes d'épinard et de grains de semoule avec peu de trace d'eau séchées sur les assiettes, peu de restes de salissures et de traces d'eau séchées sur les couverts et les verres ainsi qu'une légère présence de traces de thé sur les tasses.

10 **EXEMPLE 2**

Durant cette première série d'essais, le produit de lavage A selon l'invention a été testé dans les mêmes conditions que le produit T selon l'art antérieur, ce dernier ayant donné les résultats repris dans le tableau  
15 III. Les résultats obtenus pour le produit A sont repris dans le tableau IV ci-après.

TABLEAU IV

Produit A 1ère série	Salissures restantes			Salissures + voiles + traces eau		
	Essai 1 % efficacité	Essai 2 % efficacité	Essai 3 % efficacité	Essai 1 % efficacité	Essai 2 % efficacité	Essai 3 % efficacité
Désignation vaisselle 127 pièces						
12 assiettes plates	95,8	87,5	91,7	95,8	87,5	91,7
12 assiettes creuses	100	95,8	95,8	100	95,8	95,8
12 assiettes à dessert	91,7	87,5	87,5	91,7	87,5	87,5
12 sous-tasses	95,8	100	95,8	95,8	100	91,7
12 fourchettes	87,5	91,7	87,5	87,5	91,7	87,5
12 couteaux	87,5	91,7	87,5	87,5	87,5	83,3
12 cuillères à soupe	95,8	95,8	83,3	91,7	87,5	79,2
12 cuillères à dessert	95,8	91,7	95,8	91,7	91,7	95,8
12 verres	83,3	83,3	95,8	83,3	83,3	91,7
12 tasses	75	95,8	70,8	75	95,8	70,8
1 plat ovale	)	)	)	)	)	)
1 plat creux rond	)	)	)	)	)	)
1 bol	)	)	)	)	)	)
2 cuillères de service	92,9	100	100	92,9	85,7	85,7
1 fourchette de service	)	)	)	)	)	)
1 cuillère de service	)	)	)	)	)	)
% efficacité lavage par essai	90,9	92,5	89,8	90,15	90,55	87,4
% efficacité lavage par évaluation		91,1			89,4	
% efficacité lavage totale				90,25		

Il résulte globalement du tableau IV que la vaisselle lavée avec le produit A selon l'invention a un aspect général très brillant et très net avec des restes de salissures et de gouttelettes d'eau séchées peu importantes.

On constate la présence de quelques légers restes d'épinard et de grains de semoule et peu de traces d'eau séchées sur certaines assiettes, de légères salissures et traces d'eau séchées sur quelques couverts.

Les tasses sont nettes à l'exception de quelques légères traces de coloration de thé. Les verres sont très nets avec des traces d'eau séchées et des restes de salissures peu importantes.

La comparaison des résultats repris respectivement dans les tableaux III et IV montre qu'un produit de lavage selon l'invention, à savoir contenant de façon caractéristique au moins un polysaccharide oxydé, se révèle globalement aussi efficace qu'un produit selon l'art antérieur et ce, malgré la substitution d'une fraction substantielle (dans le cas présent 50%) des phosphates contenus dans ledit produit selon l'art antérieur.

Cette substitution permet conjointement aux produits de lavage selon l'invention de constituer des moyens assurant la limitation des nuisances causées par les phosphates vis-à-vis de l'environnement.

### EXEMPLE 3

La Société Demanderesse a, à l'occasion d'une seconde série d'essais effectués selon la norme NF C 73176, comparé l'efficacité du produit de lavage B selon l'invention à celle du produit T selon l'art antérieur (mise en oeuvre à raison de 38 g de produit de lavage, la durée totale du cycle de lavage étant d'environ 1 h 10 min).

Les résultats obtenus pour les produits de lavage T et B sont respectivement repris au niveau des tableaux V et VI ci-après.

TABLEAU V

Produit T 2ème série	Salissures restantes			Salissures + voiles + traces eau		
	Essai 1 % efficacité	Essai 2 % efficacité	Essai 3 % efficacité	Essai 1 % efficacité	Essai 2 % efficacité	Essai 3 % efficacité
Désignation vaisselle 127 pièces						
12 assiettes plates	79,2	66,7	79,2	75	66,7	75
12 assiettes creuses	91,7	87,5	87,5	79,2	83,3	87,5
12 assiettes à dessert	91,7	75	83,3	91,7	66,7	75
12 sous-tasses	87,5	83,3	91,7	75	75	87,5
12 fourchettes	70,8	75	75	62,5	58,3	70,8
12 couteaux	75	83,3	75	62,5	70,8	62,5
12 cuillères à soupe	83,3	79,2	79,2	62,5	66,7	75
12 cuillères à dessert	87,5	91,7	83,3	70,8	83,3	79,2
12 verres	83,3	79,2	83,3	75	75	75
12 tasses	33,3	41,7	58,3	33,3	41,7	58,3
1 plat ovale	)	)	)	)	)	)
1 plat creux rond	)	)	)	)	)	)
1 bol	)	)	)	)	)	)
2 cuillères de service	92,9	85,7	92,9	85,7	78,6	78,6
1 fourchette de service	)	)	)	)	)	)
1 cuillère de service	)	)	)	)	)	)
% efficacité lavage par essai	79,1	76,8	80,3	69,7	69,3	74,8
% efficacité lavage par évaluation		78,7			71,3	
% efficacité lavage totale			75			

TABLEAU VI

Produit B	Salissures restantes			Salissures + voiles + traces eau		
	Essai 1 % efficacité	Essai 2 % efficacité	Essai 3 % efficacité	Essai 1 % efficacité	Essai 2 % efficacité	Essai 3 % efficacité
Désignation vaisselle 127 pièces						
12 assiettes plates	91,7	91,7	91,7	91,7	91,7	87,5
12 assiettes creuses	91,7	95,8	95,8	91,7	91,7	95,8
12 assiettes à dessert	79,2	83,3	83,3	79,2	79,2	79,2
12 sous-tasses	91,7	91,7	83,3	91,7	91,7	83,3
12 fourchettes	62,5	79,2	70,8	62,5	75	66,7
12 couteaux	87,5	83,3	83,3	79,2	75	75
12 cuillères à soupe	83,3	87,5	87,5	75	79,2	83,3
12 cuillères à dessert	87,5	91,7	91,7	79,2	87,5	87,5
12 verres	95,8	83,3	83,3	87,5	83,3	79,2
12 tasses	100	95,8	95,8	100	95,8	91,7
1 plat ovale	)	)	)	)	)	)
1 plat creux rond	)	)	)	)	)	)
1 bol	)	)	)	)	)	)
2 cuillères de service	92,9	85,7	100	85,7	71,4	85,7
1 fourchette de service	)	)	)	)	)	)
1 cuillère de service	)	)	)	)	)	)
% efficacité lavage par essai	87,4	88,2	87,4	83,9	84,3	83,1
% efficacité lavage par évaluation		87,7			83,7	
% efficacité lavage totale				85,7		



On constate, dans cette série d'essais, qu'après lavage de la vaisselle avec le produit T selon l'art antérieur, il y a présence de traces d'eau séchées et de restes de salissures sur les couverts et tasses, ainsi que  
5 de restes d'épinard, de grains de semoule et de traces d'eau séchées sur certaines assiettes.

En outre, on observe des restes de salissures et de traces d'eau séchées assez marquées sur fourchettes et couteaux, des colorations de thé plus ou moins importantes  
10 sur plusieurs tasses ainsi que des restes d'épinard et de légères traces d'eau séchées sur les verres.

Par contre, la vaisselle lavée avec le produit B selon l'invention a un aspect net et brillant avec relativement peu de restes de salissures et de traces d'eau  
15 séchées. On note la présence de quelques restes de salissures et de traces d'eau séchées sur certaines assiettes, de légers restes d'épinard et de grains de semoule ainsi que quelques traces d'eau séchées sur les fourchettes.

En particulier, on n'observe que peu de salissures et traces d'eau sur les tasses, lesquelles sont très  
20 nettes et exemptes de traces de coloration de thé ainsi que très peu de traces de salissures et d'eau séchées sur les verres.

Ces résultats confirment l'intérêt de la mise en oeuvre caractéristique d'au moins un polysaccharide oxydé  
25 au sein des produits de lavage selon l'invention, lesquels se révèlent aussi performants, voire plus performants pour certains aspects, que les produits de l'art antérieur et ce, en permettant conjointement de réduire très significativement (dans le cas présent, réduction de 75%) les  
30 quantités de phosphates susceptibles d'atteindre l'environnement.

#### EXEMPLE 4

Durant cette seconde série d'essais, le produit de lavage C selon l'invention a été testé dans les mêmes  
35 conditions que le produit T selon l'art antérieur, ce dernier

ayant donné les résultats repris dans le tableau V.

Les résultats obtenus pour le produit C sont rassemblés dans le tableau VII ci-après.

TABLEAU VII

Produit C	Salissures restantes			Salissures + voiles + traces eau		
	Essai 1 % efficacité	Essai 2 % efficacité	Essai 3 % efficacité	Essai 1 % efficacité	Essai 2 % efficacité	Essai 3 % efficacité
Désignation vaisselle 127 pièces						
12 assiettes plates	83,3	87,5	83,3	83,3	87,5	83,3
12 assiettes creuses	95,8	95,8	100	95,8	95,8	95,8
12 assiettes à dessert	83,3	87,5	87,5	83,3	83,3	87,5
12 sous-tasses	91,7	95,8	95,8	91,7	95,8	95,8
12 fourchettes	79,2	79,2	83,3	75	70,8	70,8
12 couteaux	91,7	91,7	91,7	79,2	83,3	79,2
12 cuillères à soupe	91,7	95,8	83,3	83,3	83,3	75
12 cuillères à dessert	100	100	100	95,8	91,7	95,8
12 verres	100	95,8	91,7	91,7	91,7	87,5
12 tasses	95,8	91,7	95,8	95,8	91,7	95,8
1 plat ovale	)	)	)	)	)	)
1 plat creux rond	)	)	)	)	)	)
1 bol	)	)	)	)	)	)
2 cuillères de service	100	92,9	92,9	85,7	78,6	78,6
1 fourchette de service	)	)	)	)	)	)
1 cuillère de service	)	)	)	)	)	)
% efficacité lavage par essai	91,7	92,1	91,3	87,4	87	86,2
% efficacité lavage par évaluation		91,7			86,9	
% efficacité lavage totale				89,3		

La vaisselle lavée avec le produit C selon l'invention a un aspect général très net et très brillant, présentant de très légers restes de salissures et des gouttelettes d'eau séchées peu nombreuses. On observe  
5 uniquement de légers restes d'épinard et de grains de semoule et quelques traces d'eau séchées sur certaines assiettes. Les couverts sont nets dans l'ensemble avec de légères traces de salissures et de taches d'eau séchées pour certains.

10 En outre, les tasses sont très nettes, sans coloration de thé ni salissures ou traces d'eau séchées et les verres nets avec, seulement pour quelques-uns, un nombre limité de salissures et de traces d'eau séchées.

Ces résultats confirment l'intérêt des produits de  
15 lavage selon l'invention en ce qui concerne le lavage de la vaisselle et, en particulier de la verrerie.

Les produits de lavage selon l'invention, de par la présence caractéristique d'au moins un polysaccharide oxydé, en particulier d'un hydrolysate d'amidon oxydé, dans  
20 leur composition, font preuve de performances de lavage tout à fait remarquables, et ce tout en permettant de réduire significativement la nécessité de mise en oeuvre concomitante de phosphates et/ou autres additifs susceptibles de nuire à l'environnement.

25 De façon d'autant plus surprenante et inattendue et comme il résulte de l'exemple 4, la présence d'au moins un polysaccharide oxydé permet de s'affranchir totalement d'une telle mise en oeuvre, notamment de phosphates et ce, y compris dans des produits de lavage selon l'invention,  
30 pour des teneurs également substantiellement nulles en zéolithe(s).

\* \* \*

Pour mettre en évidence la bonne efficacité des produits de lavage conformes à l'invention dans le cas du  
35 lavage du linge, on a effectué des essais comparatifs en utilisant

- d'une part, un produit de lavage selon l'art antérieur désigné par la lettre T<sub>1</sub> dont la constitution apparaît au niveau du tableau VIII ci-après.

TABLEAU VIII

Constituants	Marque de fabrique ou formule	Société productrice	% en poids
Antimousse	UKANIL 2136	ICI	0,2
Dodécylbenzène sulfonate		FLUKA	6
Alcool gras éthoxylé	KC 7/L		
Alcool cétostéarylique éthoxylé	EMPILAN KM 11	MARCHON	5
Sulfate de Na	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	PANREAC	21
Métasilicate de Na	SiO <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> O anhydre	PROLABO	3
Carbonate de Na	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	PANREAC	5
Perborate de Na	Na BO <sub>3</sub> 4H <sub>2</sub> O	FLUKA	18
Tétraacétyléthylène diamine		LEVER	2
Carboxyméthyl cellulose	BLANOSE 7M65	AQUALON	1
Zéolithe A	Na <sub>2</sub> O Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2SiO <sub>2</sub> x H <sub>2</sub> O (x= 4 à 5)	MONTEDISON	25
Polyacrylate de Na	SOKALAN C 245	BASF	4
Enzyme	ESPERASE	NOVO	0,6
Eau			qsp 100

- et, d'autre part, un produit de lavage selon l'invention désigné par la lettre P, dont les taux respectifs en zéolithe(s), en polysaccharide(s) oxydé(s) et en polyacrylates de sodium (PNa) sont repris au niveau du tableau IX ci-après.

TABLEAU IX

Constituants	Composition (% en poids)	
	T <sub>1</sub>	P
Produit de lavage		
Zéolithe A	25	-
Polyacrylates	4	2
Polysaccharide oxydé	-	30

5  
10  
15  
Dans le cadre de ces essais, on met en oeuvre, en tant que polysaccharide oxydé contenu dans le produit de lavage P selon l'invention, un produit d'oxydation d'un hydrolysat d'amidon ayant un DE de 37 environ, ledit produit d'oxydation présentant un indice d'acide I de 8,6 environ et ayant, par ailleurs, été "stabilisé" par hydrogénation catalytique au nickel de Raney.

20  
Lesdits essais comparatifs consistent en des essais de lavage qui ont été effectués à l'aide d'une machine à laver de marque VEDETTE 8596 SYSTEME CHOIX à chargement par le haut.

25  
Les essais sont réalisés à la température de 60°C avec une montée en température de 21 minutes, puis un palier à 60°C de 22 minutes. Le cycle complet dure 90 minutes. Le volume d'eau de lavage est de 11 litres.

La dureté de l'eau est de 30°TH.

La charge de lavage est composée de 2,2 kg de pièces de tissu blanc (coton) dont les dimensions sont de 55 cm x 70 cm.

30  
A chaque lavage, on fait comporter à une charge de 2,2 kg de pièces de tissu blanc, un ensemble de "tissus salis" de natures différentes et qui comportent des salissures prédéterminées et prédéposées sur ces tissus.

Dans la pratique, ces tissus "présalis" qui sont épinglés sur la charge de lavage, sont les suivants:

35  
- 2 bandes de coton de marque EMPA 103 constituées de 7 morceaux cousus entre eux, à savoir:

- un morceau de coton blanc (de type EMPA 221),
- un morceau de coton sali par du sang (de type EMPA 111),
- un morceau de coton sali par du cacao (de type EMPA 112),
- 5 - un morceau de coton sali par une tache mixte de lait, sang, noir de carbone (de type EMPA 116),
- un morceau de coton écru (de type EMPA 222),
- un morceau de coton sali par du vin (de type EMPA 114),
- 10 - un morceau de coton sali par du noir au soufre,
- 2 bandes de tissu polyester/coton (65/35) imprégnées de thé de marque KREFELD (réf. WFK 20G),
- 2 bandes de tissu polyester/coton (65/35) imprégnées de cacao de marque KREFELD (réf. WFK 20F),
- 15 - 2 bandes de tissu polyester/coton (65/35) blanc de marque EMPA (réf.: EMPA 213).

La dose de produit de lavage est de 8 g/l d'eau.

Pour apprécier la qualité du lavage, on a d'une part mesuré l'élimination de la salissure et des taches et, d'autre part déterminé l'effet des lavages sur le degré de blancheur.

Pour apprécier l'élimination de la salissure et des taches, on a procédé par photométrie (mesures de la quantité de lumière réfléchiée par le tissu); on peut ainsi calculer les pourcentages d'enlèvement de la salissure. On utilise un dispositif de mesure de la réflexion de la lumière, commercialisé sous la marque ACS 1400 SPECTRO.

L'élimination de la salissure est exprimée par la formule:

$$\text{Elimination en \%} = \frac{C - B}{A - B} \times 100 \quad (1)$$

dans laquelle:

- A = réflectance de l'échantillon blanc témoin,
- B = réflectance de l'échantillon sali témoin,
- 35 C = réflectance de l'échantillon sali après essai.

Les réflectances sont déterminées à l'aide de la composante trichromatique bleue.

Le nombre de mesures effectuées est de 6 par salissure et par formulation.

5           Concernant le degré de blancheur, on mesure l'effet du lavage (conservation, augmentation ou diminution du degré de blancheur initial) sur deux coupons de coton blanc non sali EMPA 221 et sur deux coupons de polyester/coton blanc non sali EMPA 213, qui sont  
10 incorporés au bain de lavage.

Si l'on désigne

- par  $R_{bo}$ , la composante trichromatique bleue obtenue avant le lavage,

- par  $R_b$ , la composante trichromatique bleue obtenue  
15 après le lavage,

le degré de blancheur peut être évalué par la formule:

$$BL = R_b - R_{bo}.$$

Les résultats obtenus respectivement avec le produit de lavage T selon l'art antérieur et le produit de  
20 lavage P selon l'invention sont repris au niveau du tableau X ci-après.



TABLEAU X

		Produit T <sub>1</sub> selon l'art antérieur	Produit P selon l'invention
5	TISSU: COTON EMPA 103		
	degré de blanc (variation en %)	- 0,18	+ 0,03
	----	----	----
	sang (% élimination)	58,7	55,5
10	----	----	----
	écru (% élimination)	8,1	13,4
	----	----	----
	vin rouge (% élimination)	48,4	47,9
	----	----	----
	cacao (% élimination)	35,1	32,9
	----	----	----
15	sang - lait - noir de carbone (% élimination)	43,0	38,8
	----	----	----
	noir de soufre (% élimination)	7,5	7,7
	TISSU: POLYESTER/COTON 65/35		
20	degré de blanc (variation en %)	- 1,09	- 1,02
	----	----	----
	cacao (% élimination)	90,1	84,4
	----	----	----
	thé (% élimination)	89,4	91,4

25 Ces résultats représentent la moyenne de 6 mesures.

Ils sont exprimés, pour chaque type de salissure et chaque type de tissu, en % d'élimination de ladite salissure.

30 En outre, les résultats d'essais réalisés sur tissus "blancs", à savoir non salis, expriment la variation (+ = augmentation, - = diminution), exprimée en %, du degré de blancheur du tissu suite à l'opération de lavage.

35 Il ressort globalement du tableau X que la présence caractéristique d'au moins un polysaccharide oxydé, notamment de type hydrolysé d'amidon oxydé, au sein des produits de lavage selon l'invention, permet à ces derniers de satisfaire aux critères généralement requis en

termes de lavage du linge.

Si le produit de lavage P selon l'invention se révèle, pour certains paramètres, légèrement moins performant que le produit témoin T<sub>1</sub>, lequel présente un taux  
5 relativement élevé en zéolithes et un taux supérieur en polyacrylates, il n'en demeure pas moins que le produit de lavage selon l'invention présente une efficacité aussi  
bonne, voire améliorée pour certains autres paramètres tels que le degré de blancheur et l'élimination de  
10 certaines salissures de nature oxydable.

Ces résultats confirment, en particulier, la possibilité d'obtenir, par la mise en oeuvre caractéristique selon l'invention d'au moins un polysaccharide oxydé, des  
15 produits de lavage qui sont aptes à répondre aux exigences de la technique en termes d'efficacité de lavage et ce, tout en présentant des taux substantiellement nuls à la fois en phosphates et en zéolithes et sans faire appel à un surdosage concomitant en constituants faiblement biodégradables tels que les polyacrylates.

REVENDEICATIONS

1. Produit de lavage, utile notamment pour le lavage de la vaisselle, caractérisé par le fait qu'il contient:

5 - moins de 5% en poids, de préférence moins de 1% en poids et, plus préférentiellement encore, une quantité nulle de zéolithe(s),

- moins de 40% en poids, de préférence moins de 20% en poids et, plus préférentiellement encore, une teneur nulle  
10 de phosphate et

- de 5 à 75% en poids et, de préférence, de 15 à 50% en poids d'au moins un polysaccharide oxydé.

2. Produit de lavage selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'il présente une teneur inférieure à 1%, de préférence nulle en phosphates.  
15

3. Produit de lavage selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que le polysaccharide oxydé est choisi dans le groupe comprenant:

- les produits d'oxydation de di-, tri- et oligosaccharides possédant une fonction terminale de type aldonique,
  - les produits d'oxydation d'hydrolysats d'amidon, de cellulose et d'hémicellulose possédant une fonction terminale de type aldonique,
  - les mélanges quelconques contenant au moins deux quelconques des susdits produits d'oxydation.
- 20  
25

4. Produit de lavage selon la revendication 3, caractérisé par le fait que le polysaccharide oxydé est obtenu à partir d'un produit dont seule, parmi l'ensemble de ses fonctions potentiellement oxydables, la fonction terminale (de type aldéhydique avant oxydation) est  
30 substantiellement oxydée.

5. Produit de lavage selon l'une des revendications 2 à 4, caractérisé par le fait que le polysaccharide oxydé est un produit d'oxydation d'un hydrolysats d'amidon obtenu par voie acide et/ou enzymatique et présentant un DE  
35 d'environ 5 à environ 90, de préférence de 20 à 65.

6. Produit de lavage selon la revendication 5, caractérisé par le fait que le polysaccharide oxydé présente un indice d'acide I compris entre environ 1 et environ 20, de préférence entre 5 et 14.

5 7. Produit de lavage selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que le polysaccharide oxydé présente un taux inférieur à environ 0,6%, de préférence inférieur à 0,1% et, encore plus préférentiellement, inférieur à 0,05% en poids, de sucres réducteurs.

10 8. Produit de lavage selon la revendication 7, caractérisé par le fait que le polysaccharide oxydé a été soumis, après oxydation, à un traitement d'hydrogénation catalytique, ledit traitement mettant en oeuvre, en continu ou en discontinu, de préférence au moins un catalyseur  
15 choisi dans le groupe comprenant le nickel, le platine, le palladium, le cobalt, le molybdène et les combinaisons de ces métaux, et notamment du nickel de Raney.

20 9. Produit de lavage selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait qu'il contient un ou plusieurs constituants choisis dans le groupe comprenant les agents détergents, les agents séquestrants autres que les zéolithes et phosphates, les agents tensio-actifs, les agents de blanchiment, les agents antimousse, les agents antiredéposition, les agents alcalins, les agents struc-  
25 turants, les agents d'écoulement, les agents épaississants, les agents anticorrosion, les agents abrasifs, les agents solubilisants, les agents de charge, les enzymes, les agents de stabilisation des enzymes, les agents bactéricides, les agents opacifiants, les azurants optiques, les  
30 agents colorants et les parfums.

10. Produit de lavage selon la revendication 9, caractérisé par le fait qu'il contient au moins un agent de blanchiment, de préférence un agent libérateur de chlore et, plus préférentiellement encore, au moins l'un des  
35 agents du groupe comprenant l'acide trichloro-isocyanurique, le dichloro-isocyanurate de sodium et le dichloro-

isocyanurate de potassium.

11. Composition de matière pour la préparation d'un produit de lavage selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un polysaccharide oxydé.

12. Composition de matière selon la revendication 11, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins une zéolithe, le rapport pondéral zéolithe/polysaccharide oxydé étant au plus égal à 1/1, ladite composition se présentant sous forme de particules s'écoulant librement.

13. Utilisation d'un polysaccharide oxydé, en particulier d'un hydrolysate d'amidon oxydé, pour le lavage de la vaisselle, effectué à la main ou en machine industrielle ou domestique.

14. Utilisation d'un produit de lavage selon l'une des revendications 1 à 10 pour le lavage d'objets et/ou de substrats autres que la vaisselle, en particulier pour le lavage du linge.

INSTITUT NATIONAL

RAPPORT DE RECHERCHE

de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

FR 9104952  
FA 455791

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	FR-A-2 063 914 (UNILEVER NV) * revendications; exemples; page 4, lignes 33-35; page 8, lignes 10-30 * ---	1,2,5,9 ,11,13, 14
X	FR-A-2 074 096 (FMC CORPORATION) * page 2, lignes 25-31; page 3, lignes 29-39; page 9, lignes 17-31; revendications * ---	1,2,5,9 ,11,13, 14
X	DE-A-2 023 997 (LYCKEBY STÄRKELSEFÖRADLING AB) * colonne 1, lignes 39-59; colonne 2, lignes 42-44; colonne 4, lignes 37-42; colonne 6, lignes 8-14; revendications * ---	1,5,8
A	FR-A-2 126 386 (AKZO NV) * revendications * ---	1,9,13, 14
A	DE-A-2 023 944 (LYCKEBY STÄRKELSEFÖRADLING AB) * page 6, lignes 30-34; page 8, lignes 1-9; page 11, lignes 25-27; revendications 1-31 * ---	1-8
A	US-A-3 803 285 (E.R. JENSEN et al.) * colonne 5, lignes 21-29; colonne 6, lignes 50-64 * ---	1-5,9- 14
D,A	EP-A-0 232 202 (ROQUETTE FRERES) * page 3, lignes 19-28; page 8, lignes 1-5 * ---	3-6
A	EP-A-0 142 725 (KAO CORPORATION) * résumé; page 1, lignes 10-14 * -----	1-6
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
09-12-1991		PELLI-WABLAT B

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)

C 11 D

EPO FORM 1503 03.82 (F0413)

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

- X : particulièrement pertinent à lui seul
- Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
- A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général
- O : divulgation non-écrite
- P : document intercalaire

- T : théorie ou principe à la base de l'invention
- E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
- D : cité dans la demande
- L : cité pour d'autres raisons
- .....
- & : membre de la même famille, document correspondant