

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②2 Date de dépôt : 4 août 1987.

③0 Priorité : US, 7 août 1986, n° 894,155.

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 6 du 12 février 1988.

Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : *Société dite : COLGATE-PALMOLIVE COMPANY.* — US.

⑦2 Inventeur(s) : Julien Drapier, Chantal Gallant, Daniel Van de Gaer et Georges Chazard.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Lavoix.

⑤4 Compositions aqueuses thixotropes à base d'argile, procédé pour stabiliser de telles compositions et leur procédé d'utilisation pour nettoyer de la vaisselle.

⑤7 L'invention concerne une composition aqueuse thixotrope liquide analogue à un gel à base d'un épaississant thixotrope du type argile minérale colloïdogène.

La stabilité d'une telle composition est fortement accrue en y incorporant de petites proportions, par exemple 0,1 à 0,2 % en poids d'acides gras à longue chaîne. Les compositions aqueuses contenant des sels adjuvants de détergence minéraux et autres sels minéraux fonctionnels, un agent de blanchiment chloré, un détergent stable vis-à-vis de l'agent de blanchiment, un épaississant thixotrope et un acide gras comme stabilisant physique manifestent un fort accroissement de viscosité apparente et restent stables contre une séparation de phases pendant une période étendue de temps. Les propriétés thixotropes peuvent être conservées ou améliorées avec des teneurs en épaississant thixotrope plus faibles qu'en l'absence du stabilisant physique. Une telle composition est notamment utile comme détergent liquide en gel pour le lavage de la vaisselle dans un lave-vaisselle automatique.

Domaine d'application : produits détergents.

FR 2 602 517 - A1

La présente invention concerne des suspensions aqueuses thixotropes d'argile dont la stabilité physique est améliorée. Plus particulièrement, l'invention concerne l'emploi d'acides gras à longue chaîne comme stabilisants physiques pour suspensions aqueuses thixotropes d'argile.

La présente invention concerne, en particulier, des compositions détergentes pour lavage automatique de vaisselle ayant des propriétés thixotropes, de meilleures stabilités physique et chimique et une viscosité accrue, et qui sont facilement dispersables dans le milieu de lavage pour effectuer un nettoyage efficace de plats, verres, porcelaines, etc.

Les détergents pour lave-vaisselle domestiques disponibles dans le commerce sous forme de poudre sont affectés de plusieurs inconvénients, par exemple une compaction non uniforme, des opérations coûteuses nécessaires à leur fabrication, une tendance à se prendre en masse pendant l'entreposage à des taux élevés d'humidité, d'où il résulte la formation de gros morceaux qui sont difficiles à dissoudre, un état poussiéreux qui est source d'irritation particulière pour les utilisateurs qui souffrent d'allergies, et une tendance à se prendre en masse dans le distributeur du lave-vaisselle.

Les activités récentes de recherche et développement se sont concentrées sur la forme gélifiée ou "thixotrope" de telles compositions, par exemple des produits curants et des produits pour lave-vaisselle automatique caractérisés comme étant des pâtes thixotropes. Les produits pour lave-vaisselle fournis sous cette forme sont sujets à critique principalement en ce qu'ils ne sont pas assez visqueux pour rester "ancrés" dans le compartiment distributeur du lave-vaisselle, et en outre, ils laissent des taches résiduelles sur les plats, les verres, la porcelaine, etc. Idéalement, des compositions nettoyantes thixotropes devraient être très visqueuses au repos, avoir une structure plastique selon Bingham et présenter des limites de coulement relativement élevées. Cependant, en étant sou

ses à des contraintes de cisaillement, par exemple en étant secouées dans un récipient ou expulsées par un orifice, elles devraient sefluidifier rapidement et, lorsque la contrainte de cisaillement n'est plus appliquée, revenir rapidement à l'état de forte viscosité/plasticité Bingham. La stabilité est également d'importance capitale, c'est-à-dire qu'il ne devrait y avoir aucun signe notable de séparation de phases ou de suintement après un long repos.

La demande de brevet français N° 86.08287 de la Demanderesse, déposée le 9 Mai 1986, vise des compositions détergentes pour lavage de la vaisselle qui sont des suspensions aqueuses thixotropes d'argile contenant des sels métalliques d'acides gras à longue chaîne, tels que le stéarate d'aluminium, comme agents de stabilisation physique. Ces compositions présentent une amélioration quant à la stabilité physique de la composition détergente et une amélioration vis-à-vis de la séparation de phases, comparativement aux compositions argileuses qui ne contiennent pas de stéarate d'aluminium.

Il s'est donc avéré très problématique de mettre à disposition des compositions pour lave-vaisselle automatiques sous forme de gel ayant les propriétés susmentionnées, sauf en ce qui concerne les améliorations décrites dans la demande de brevet N° 86.08287 susmentionnée, notamment pour ce qui est des compositions destinées à être utilisées dans les lave-vaisselle domestiques. Pour un usage efficace, il est généralement recommandé que le détergent pour lave-vaisselle automatique (également désigné ci-après par DLVA) contienne :

(1) du tripolyphosphate de sodium (NaTPP) pour fixer les minéraux de l'eau dure et adoucir celle-ci et pour émulsionner et/ou peptiser la saleté ;

(2) du silicate de sodium pour donner l'alcalinité nécessaire à une détergence efficace et pour apporter une protection aux vernis et motifs de la porcelaine fine ;

(3) du carbonate de sodium, généralement considéré comme facultatif, pour renforcer l'alcalinité ;

(4) un agent libérant du chlore pour aider à l'élimination des taches de saleté qui conduisent à la formation de taches d'eau ; et

05 (5) un surfactif/antimousse pour réduire la mousse et améliorer ainsi l'efficacité de la machine et pour procurer l'activité détergente nécessaire. Voir, par exemple, SDA Detergents in Depth, "Formulations Aspects of Machine Dishwashing", Thomas Oberle (1974). Les produits nettoyants s'approchant des compositions décrites ci-dessus sont es-
10 sentiellement des liquides ou des poudres. Il s'est avéré difficile d'associer ces ingrédients sous forme d'un gel efficace pour un emploi en machine domestique. En général, ces compositions ne contiennent pas d'hypochlorite de blanchiment car celui-ci a tendance à réagir avec d'autres in-
15 grédients chimiquement actifs, en particulier le surfactif. Ainsi, le brevet des E. U. A. N° 4 115 308 décrit des pâtes thixotropes pour lave-vaisselle automatiques contenant un agent suspendant, par exemple la carboxyméthyl-cellulose, des argiles synthétiques ou autres, des sels minéraux in-
20 cluant des silicates, phosphates et polyphosphates, une petite quantité de surfactif et un inhibiteur de mousse. Il n'est pas décrit d'agent de blanchiment. Le brevet des E.U.A. N° 4 147 650 est quelque peu semblable, un agent de blanchiment chloré (hypochlorite) étant facultativement
25 inclus, mais pas de surfactif organique ni d'inhibiteur de mousse. Le produit est en outre décrit comme une suspension détergente sans propriétés thixotropes apparentes.

Le brevet des E. U. A. N° 3 985 668 décrit des produits récurants abrasifs ayant une consistance de gel,
30 contenant :

(1) un agent suspendant, de préférence une argile de type smectite ou attapulgite ;

(2) un abrasif, par exemple du sable siliceux ou de la perlite ; et

35 (3) une charge constituée de polymères à faibles densités réduits en poudre, de perlite expansée ou autre, qui outre son rôle d'agent de voluminosité, exerce une poussée

d'Archimède et donc un effet stabilisant sur la composition, en permettant ainsi de remplacer l'eau qui, sinon, est disponible pour la formation d'une couche surnageante indésirable due à un suintement et une déstabilisation de phases.

05 Les ingrédients précédents sont les ingrédients essentiels. Des ingrédients facultatifs comprennent un hypochlorite de blanchiment, un surfactif stable vis-à-vis de l'agent de blanchiment et un tampon, choisi par exemple parmi les silicates, carbonates et monophosphates. Des adjuvants de dé-

10 turgence tels que NaTP peuvent être incorporés comme autres ingrédients facultatifs pour apporter ou compléter une fonction adjuvante non fournie par le tampon, la proportion d'un tel adjuvant de détergence ne dépassant pas 5 % de la composition totale, selon ce brevet. Le maintien des pH élevés désirés (supérieurs à 10) est réalisé par les composants

15 tampon/adjuvant de détergence. Il est dit qu'un pH élevé minimise la décomposition de l'agent de blanchiment chloré et l'interaction indésirable entre le surfactif et l'agent de blanchiment. Il n'est pas décrit d'agent antimousse.

20 Dans les demandes de brevet britannique GB-2 116 199A et GB-2 140 450A de la Demanderesse, il est décrit des compositions DLVA qui ont des propriétés caractérisant avantageusement une structure thixotrope de type gel et qui comprennent chacun des divers ingrédients nécessaires à une action détergente efficace dans un lave-vaisselle automatique.

25 La composition détergente aqueuse, normalement sous forme de gel, pour lave-vaisselle automatique, douée de propriétés thixotropes, comprend les ingrédients suivants, sur base pondérale :

30 (a) 5 à 35 % d'un tripolyphosphate de métal alcalin ;

(b) 2,5 à 20 % de silicate de sodium ;

(c) 0 à 9 % d'un carbonate de métal alcalin ;

(d) 0,1 à 5 % d'une matière détersive organique dispersable dans l'eau, stable aux agents de blanchiment chlorés ;

35

(e) 0 à 5 % d'un inhibiteur de mousse stable aux agents de blanchiment chlorés ;

(f) un composé chloré de blanchiment en une proportion apte à fournir environ 0,2 à 4 % de chlore actif ;

05 (g) un épaississant thixotrope en une proportion suffisante pour donner à la composition un indice de thixotropie d'environ 2,5 à 10 ;

(h) de l'hydroxyde de sodium en quantité nécessaire pour ajuster le pH ; et

(i) le reste d'eau.

10 Les compositions DLVA ainsi formulées sont peu moussantes, facilement solubles dans le milieu de lavage et plus efficaces aux valeurs de pH les plus favorables aux meilleures performances de nettoyage, c'est-à-dire à
15 pH 10,5-14. Les compositions ont normalement la consistance d'un gel, c'est-à-dire qu'il s'agit de matières opaques, très visqueuses, ayant l'aspect d'une gelée et présentant un caractère de plasticité Bingham et donc des limites d'écoulement relativement élevées. Par conséquent, une certaine force de cisaillement est nécessaire pour amorcer ou accentuer l'écoulement, telle qu'il en est appliqué dans le
20 compartiment distributeur sous agitation d'un lave-vaisselle automatique en fonctionnement. Dans ces conditions, la composition se fluidifie rapidement et se disperse facilement. Lorsque la force de cisaillement n'est plus appliquée, la composition fluide revient rapidement à une forte viscosité
25 et un état de plasticité Bingham très proche de sa consistance antérieure.

Le brevet des E. U. A. N° 4 511 487 décrit une pâte détergente à faible moussage pour lave-vaisselle. L'agent nettoyant thixotrope breveté présente une viscosité
30 d'au moins 30 Pa.s à 20°C, comme déterminé au moyen d'un viscosimètre à rotation à une vitesse de broche de 5 tours par minute. La composition est à base d'un mélange de métasilicate de sodium hydraté finement divisé, d'un composé contenant du chlore actif et d'un agent épaississant qui
35 est un silicate lamellaire du type hectorite. De petites quantités d'agents tensio-actifs non ioniques et de carbonates et/ou hydroxydes de métaux alcalins peuvent être uti-

lisées.

La formation d'organo-argiles par interactions d'argiles (telles que la bentonite et l'hectorite) avec des composés organiques tels que des sels d'ammonium quaternaire a également été décrite (W. S. Mardis, JAOCS, 05 Vol. 61, N° 2, page 382 (1984)).

Bien que ces formulations de DLVA liquide antérieurement décrites ne soient pas sujettes à l'un ou plusieurs des défauts susmentionnés, ou y soient sujettes à 10 un moindre degré, il s'est avéré que d'autres améliorations de la stabilité physique à des coûts inférieurs sont souhaitables pour augmenter la durée de vie en magasin du produit et accroître ainsi l'acceptation par le consommateur.

Il serait en même temps très souhaitable d'augmenter la stabilité physique d'autres formulations liquides thixotropes à base d'argiles, tels que les produits récurants, les pâtes dentifrices, les savons "liquides", etc. 15

Par conséquent, un but de l'invention est de fournir des additifs anti-sédimentation pour suspensions aqueuses thixotropes d'argile. 20

Un autre but de l'invention est de fournir à moindre coût des compositions DLVA liquides douées de propriétés thixotropes et de stabilité physique et propriétés rhéologiques améliorées, en utilisant des acides gras à la place de 25 sels métalliques d'acides gras plus coûteux.

Un autre but encore de l'invention est de fournir des compositions DLVA liquides thixotropes dont la teneur en épaississant thixotrope est réduite sans que soient défavorablement affectées les viscosités généralement élevées à 30 faibles taux de cisaillement et les viscosités généralement basses à fort taux de cisaillement qui sont caractéristiques des propriétés thixotropes désirées.

Plus généralement, un but de l'invention est d'améliorer la stabilité de compositions aqueuses thixotropes 35 à base d'argile, notamment de pâtes ou gels détergents liquides pour lave-vaisselle automatiques, en incorporant dans la suspension aqueuse d'argile un acide gras en une

proportion mineure efficace pour accroître la viscosité apparente de la composition et pour inhiber la sédimentation des particules en suspension et empêcher une séparation de phases.

05 Ces buts, ainsi que d'autres, de l'invention se dégageront clairement de la description suivante de l'invention et de ses formes de réalisation préférées, et sont atteints en incorporant dans une composition aqueuse liquide normalement sous forme de gel une proportion
10 faible mais efficace d'un stabilisant physique qui est un acide gras à longue chaîne. Plus particulièrement, selon une forme de réalisation préférée et particulière de l'invention, il est fourni une composition détergente pour lave-vaisselle automatique sous forme de gel dans laquelle
15 est incorporé un acide gras à longue chaîne en une proportion qui est efficace pour accroître la viscosité apparente de la composition et inhiber la sédimentation des particules en suspension, comme le ferait un agent thixotrope.

Sous cet aspect particulier, la présente invention fournit une composition détergente aqueuse sous forme de gel pour lave-vaisselle automatique, douée de propriétés thixotropes, qui comprend, sur base pondérale :

- (a) 5 à 35 % de tripolyphosphate de métal alcalin ;
- (b) 2,5 à 20 % de silicate de sodium ;
- 25 (c) 0 à 9 % de carbonate de métal alcalin ;
- (d) 0,1 à 5 % de matière détersive organique dispersable dans l'eau, stable aux agents de blanchiment chlorés ;
- (e) 0 à 5 % d'inhibiteur de mousse stable aux agents de blanchiment chlorés ;
- 30 (f) un composé chloré de blanchiment en une proportion apte à fournir environ 0,2 à 4 % de chlore actif ;
- (g) un épaississant thixotrope en une proportion suffisante pour donner à la composition un indice de thixotropie d'environ 2,5 à 10 ;
- 35 (h) 0 à 8 % d'hydroxyde de sodium ;
- (i) un acide gras à longue chaîne en une proportion efficace pour accroître la viscosité apparente et la sta-

bilité physique de la composition ; et

(j) le reste d'eau.

05 Egalement, dans l'optique de cet aspect particu-
lier, l'invention fournit un procédé pour nettoyer de la
vaisselle dans un lave-vaisselle automatique avec un bain
aqueux de lavage contenant une proportion efficace de la
composition détergente liquide pour lave-vaisselle automa-
tique (DLLVA) décrite ci-dessus. Sous cet aspect de l'in-
10 vention, la composition DLLVA peut être facilement versée
dans le compartiment distributeur du lave-vaisselle auto-
matique où elle s'épaissit rapidement en l'espace de quel-
ques secondes seulement pour revenir à son état normal pâ-
teux ou semblable à un gel en restant bien "ancrée" dans
le compartiment distributeur jusqu'à ce que des forces de
15 cisaillement lui soient de nouveau appliquées, comme par le
jet d'eau venant du lave-vaisselle.

 D'une façon générale, l'efficacité d'un DLLVA
est directement liée à :

- 20 (a) les taux de chlore actif,
- (b) l'alcalinité,
- (c) la solubilité dans le milieu de lavage, et
- (d) l'inhibition de la mousse.

Il est préférable ici que le pH de la composition DLLVA
soit d'au moins 9,5, de préférence encore d'environ 10,5 à
25 14,0 et au mieux d'au moins 11,5 environ. La présence de
carbonate est également souvent demandée ici, car il agit
comme un tampon aidant à maintenir le niveau de pH désiré.
Il faut cependant éviter un excès de carbonate car il peut
provoquer la formation de cristaux aciculaires de carbonate
30 en compromettant ainsi la stabilité ainsi que l'aptitude du
produit à être distribué, par exemple à partir de flacons à
tube compressible. La soude caustique (NaOH) a pour rôle
supplémentaire de neutraliser l'inhibiteur de mousse de ty-
pe acide phosphorique ou phosphonique s'il en est présent.
35 Des proportions d'environ 0,5 à 6 % en poids de NaOH et
d'environ 2 à 9 % en poids de carbonate de sodium sont ty-
piques dans la composition DLLVA, bien qu'il faille remar-

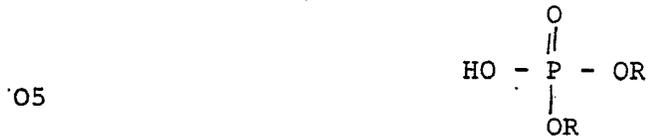
quer qu'une alcalinité suffisante peut être fournie par le NaTPP et le silicate de sodium.

Le NaTPP utilisé dans la composition DLLVA en une proportion comprise dans l'intervalle d'environ 8 à 35% en poids, de préférence d'environ 20 à 30 % en poids, doit de préférence être exempt de métaux lourds qui ont tendance à décomposer ou désactiver l'hypochlorite de sodium préféré ou les autres composés chlorés de blanchiment. Le NaTPP peut être anhydre ou hydraté, y compris l'hexahydrate stable dont le degré d'hydratation de 6 correspondant à environ 18 % en poids d'eau ou plus. On obtient par exemple des compositions DLLVA particulièrement préférées en utilisant un rapport en poids de 0,5:1 à 2:1 de NaTPP anhydre à NaTPP hexahydraté, des valeurs d'environ 1:1 étant tout spécialement préférées.

L'inhibition de la mousse est importante pour accroître l'efficacité du lave-vaisselle et minimiser les effets déstabilisants qui peuvent se produire à cause de la présence d'un excès de mousse dans la machine en service. La mousse peut être suffisamment réduite par un choix convenable du type et/ou de la proportion de la matière détergente, qui est le principal composant producteur de mousse. Le degré de moussage dépendant également dans une certaine mesure de la dureté de l'eau de lavage contenue dans la machine, de sorte qu'en ajustant convenablement les proportions de NaTPP qui exerce un effet d'adoucissement de l'eau, on peut faciliter l'obtention du degré désiré d'inhibition de la mousse. Cependant, le mieux est d'incorporer un réducteur ou inhibiteur de mousse stable aux agents de blanchiment chlorés dans les cas où l'on désire un DLLVA à faible moussage. Des inhibiteurs de mousse particulièrement efficaces sont les esters d'acide alkylphosphonique de formule :



disponibles par exemple chez BASF-Wyandotte (PCUK-PAE),
et notamment les phosphates acides d'alkyle de formule :



disponibles, par exemple, chez Hooker (SAP) et Knapsack
(LPKn-158), formules dans lesquelles chacun des groupes
R de chaque type d'ester peut représenter indépendamment
10 un groupe alkyle en C₁₂-C₂₀. On peut utiliser des mélanges
de ces deux types ou de tous autres types stables aux
agents de blanchiment chlorés, ou des mélanges de mono- et
diesters du même type. Un mélange particulièrement préféré
est un mélange de phosphates acides de mono- et di(alkyle
15 en C₁₆-C₁₈) tel qu'un mélange de phosphates acides de mono-
stéaryle/distéaryle à 1,2/1 (Knapsack) ou à 4/1 (UGINE
KULHMANN). S'il en est employé, des proportions de 0,1 à
5 % en poids, de préférence d'environ 0,1 à 0,5 % en poids,
d'inhibiteur de mousse sont typiques dans la composition,
20 le rapport en poids du composant détersif (d) à l'inhibi-
teur de mousse (e) étant généralement compris entre envi-
ron 10:1 et 1;1, de préférence entre environ 5:1 et 1:1.
D'autres agents antimousse qui peuvent être utilisés com-
prennent, par exemple, les silicones que l'on connaît à
25 ce titre. De plus, une caractéristique avantageuse de l'in-
vention réside en ce que de nombreux acides gras à longue
chaîne stabilisants, tels que l'acide stéarique et l'acide
béhénique, agissent également comme destructeurs de mousse.

Bien que l'on puisse employer n'importe quel
30 composé chloré de blanchiment dans les compositions de la
présente invention, par exemple un dichloro-isocyanurate,
la dichloro-diméthylhydandoïne ou le phosphate trisodique
chloré, un hypochlorite de métal alcalin est préféré, par
exemple de potassium, lithium, magnésium et en particulier
35 de sodium. La composition doit contenir suffisamment du
composé chloré de blanchiment pour fournir environ 0,2 à
4,0 % en poids de chlore actif, comme déterminé par exem-

ple par acidification de 100 parties de la composition avec un excès d'acide chlorhydrique. Une solution contenant 0,2 à 4,0 % en poids d'hypochlorite de sodium contient ou fournit à peu près le même pourcentage de chlore actif. Une teneur d'environ 0,8 à 1,6 % en poids de chlore actif est particulièrement préférée. Par exemple, on peut utiliser avantageusement une solution d'hypochlorite de sodium (NaOCl)) d'environ 11 à environ 14 % de chlore actif en des proportions d'environ 3 à 20 %, de préférence d'environ 7 à 12 %.

Le silicate de sodium, qui apporte l'alcalinité et protège les surfaces dures, comme les glaçures et motifs des porcelaines fines, est utilisé dans la composition en une proportion s'étageant d'environ 2,5 à 20 % en poids, de préférence d'environ 5 à 15 % en poids. Le silicate de sodium est généralement ajouté sous forme d'une solution aqueuse, dont le rapport $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ est de préférence d'environ 1:2 à 1:2,8.

Une matière détersive utile dans la présente invention doit être stable en présence de l'agent de blanchiment chloré, notamment d'un hypochlorite de blanchiment, et les matières détersives préférées sont des surfactifs dispersables dans l'eau de type organique anionique, oxyde d'amine, oxyde de phosphine, sulfoxyde ou bêtaïne, les matières anioniques mentionnées en premier lieu étant préférées au mieux. On les utilise en des proportions s'étageant d'environ 0,1 à 5 %, de préférence d'environ 0,3 à 2,0 %. Des surfactifs particulièrement préférés ici sont les (mono- et/ou dialcyle linéaire ou ramifié en $\text{C}_8\text{-C}_{14}$)-(éther de diphényle)-(mono- et/ou disulfates ou disulfonates) de métaux alcalins, disponibles dans le commerce par exemple sous les marques de fabrique DOWFAX (Marque Commerciale Déposée) 3B-2 et DOWFAX 2A-1. De plus, le surfactif doit être compatible avec les autres ingrédients de la composition. D'autres surfactifs appropriés comprennent les alkylsulfates, alkylsulfonates et alkylarylsulfonates primaires et les sec.-alkylsulfates. Des exemples en sont des

alkylsulfates de sodium en C_{10} - C_{18} tels que le dodécylsulfate de sodium et le (alcool de suif)sulfate de sodium, des alcanesulfonates de sodium en C_{10} - C_{18} tels que l'hexadécyl-1-sulfonate de sodium, et des(alkyle en C_{12} - C_{18})benzènesulfonates de sodium tels que les dodécylbenzènesulfonates de sodium. Les sels de potassium correspondants peuvent également être utilisés.

Comme autres surfactifs ou détergents appropriés, on peut citer les surfactifs de type oxyde d'amine dont la structure typique est R_2R^1N-O , où chaque R représente un groupe alkyle inférieur, par exemple méthyle, et R^1 représente un groupe alkyle à longue chaîne comptant 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 potassium R_2R^1PO ou sulfoxyde RR^1SO . Les surfactifs de type bêtaïne ont typiquement la structure $R_2R^1N-R'COO-$, où chaque R représente un groupe alkylène inférieur comptant 1 à 5 atomes de carbone. Des exemples particuliers de ces surfactifs sont l'oxyde de lauryldiméthylamine, l'oxyde de myristyldiméthylamine, les oxydes de phosphine et sulfoxydes correspondants, et les bêtaïnes correspondantes, y compris l'acétate de dodécyldiméthylammonium, le pentanoate de tétradécyldiéthylammonium, l'hexanoate d'hexadécyldiméthylammonium, etc. Du point de vue de la biodégradabilité, il faut que les groupes alkyle de ces surfactifs soient linéaires, et de tels composés sont préférés.

Des surfactifs du type précédent, tout étant bien connus dans l'art, sont décrits par exemple dans les brevets des E. U. A. N° 3 985 668 et 4 271 030.

Les épaississants thixotropes, c'est-à-dire des épaississants ou agents suspendants qui confèrent des propriétés thixotropes à un milieu aqueux, sont connus dans l'art et peuvent être de type organique ou minéral, hydrosoluble, dispersable dans l'eau ou colloïdogène, et monomère ou polymère, et ils doivent évidemment être sta-

bles dans ces compositions, par exemple stables en milieu très alcalin et vis-à-vis des composés chlorés de blanchiment tels que l'hypochlorite de sodium. Ceux qui sont particulièrement préférés consistent d'une façon générale en les argiles minérales colloïdogènes de types smectite et/ou attapulgite. Dans les formulations de DLLVA de la Demanderesse antérieurement décrites dans les demandes GB-2 116 199A et GB-2 140 450A susmentionnées, ces matières étaient généralement utilisées en des proportions d'environ 1,0 à 10 % en poids, de préférence 1,2 à 5 % en poids, pour conférer les propriétés thixotropes et le caractère de plasticité Bingham désirés. C'est là un des avantages des compositions DLLVA de la présente invention que les propriétés thixotropes et le caractère de plasticité Bingham désirés peuvent être obtenues en présence du stabilisant de type acide gras avec de moindres proportions des épaississants thixotropes. Par exemple, des proportions d'argiles minérales colloïdogènes de types smectite et/ou attapulgite comprises dans l'intervalle d'environ 0,1 à 3 %, de préférence 0,1 à 2,5 %, notamment 0,1 à 2 %, sont généralement suffisantes pour parvenir aux propriétés thixotropes et au caractère de plasticité Bingham désirés lorsque ces argiles sont employées en association avec le stabilisant physique.

Les argiles de type smectite comprennent la montmorillonite (bentonite), l'hectorite, l'attapulgite, la smectite, la saponite, etc. Les argiles de type montmorillonite sont préférées et elles sont disponibles sous des marques commerciales telles que Thixogel (Marque Commerciale Déposée) N° 1 et Gelwhite (Marque Commerciale Déposée) GP, H, etc., auprès de la firme Georgia Kaolin Company, et ECCAGUM (Marque Commerciale Déposée) GP, H, etc., auprès de la firme Luthern Clay Products. Les argiles de type attapulgite comprenant les matières disponibles dans le commerce sous la marque commerciale Attagel (Marque Commerciale Déposée), c'est-à-dire Attagel 40, Attagel 50 et Attagel 150, auprès de la firme Engelhard

Minerals and Chemicals Corporation, Des mélanges des types smectite et attapulgite, en des rapports en poids de 4:1 à 1:5, sont également utiles ici. Les agents épaississants ou suspendants des types précédents sont bien connus dans l'art, et sont par exemple décrits dans le brevet des E. U. A. N° 3 985 668 susmentionné. Les abrasifs ou agents de polissage doivent être évités dans les compositions DLLVA car ils peuvent abîmer la surface de la vaisselle fine, du cristal, etc.

La proportion d'eau contenue dans ces compositions doit évidemment ne pas être élevée au point de produire une trop faible viscosité et une trop grande fluidité, et ne pas non plus être basse au point de produire une trop forte viscosité et une trop faible aptitude à l'écoulement, les propriétés thixotropes étant dans l'un ou l'autre cas amoindries ou détruites. Cette proportion se détermine facilement dans chaque cas particulier par une expérimentation de routine, et se situe généralement entre environ 30 et 75 % en poids, de préférence entre environ 35 et 65 % en poids. L'eau doit également de préférence être désionisée ou adoucie.

Jusqu'ici, la description du produit DLLVA, sauf exceptions indiquées, est conforme aux compositions décrites dans les demandes de brevet britannique susmentionnées GB-2 116 199A et GB-2 140 450A.

Les produits DLLVA des demandes de brevet britannique GB-2 116 199A et GB-2 140 450 présentent des propriétés rhéologiques améliorées comme évalué en étudiant la viscosité du produit en fonction du taux de cisaillement. Ces compositions présentaient une viscosité supérieure à faible taux de cisaillement et une viscosité inférieure à fort taux de cisaillement, les résultats indiquant une fluidification et une gélification efficaces bien au delà des limites des taux de cisaillement rencontrés dans un lave-vaisselle courant. En termes pratiques, ceci se traduit par de meilleures caractéristiques de versement et de mise en oeuvre ainsi que par moins de

suintement dans le compartiment distributeur de la machine, comparativement aux produits DLVA liquides ou en gel de l'art antérieur. Pour des taux de cisaillement correspondant à 3 à 30 tr/min, les viscosités (Brookfield) s'échelonnaient de façon correspondante d'environ 10 000 - 30 000 mPa.s à environ 3 000 - 7 000 mPa.s, comme mesuré à la température ambiante au moyen d'un viscosimètre Brookfield LVT au bout de 3 minutes en utilisant une broche N° 4. Un taux de cisaillement de $7,4 \text{ s}^{-1}$ correspond à une vitesse de broche d'environ 3 tr/min. Un accroissement du taux de cisaillement d'environ 10 fois provoque une réduction de 3 à 9 fois de la viscosité. Avec les gels DLVA antérieurs, la réduction correspondante de viscosité n'était que d'environ deux fois. De plus, avec ces compositions, la viscosité initiale relevée à 3 tr/min n'était que d'environ 2 500 à 2 700 mPa.s. Les compositions de l'invention antérieure de la Demanderesse présentaient donc des seuils de fluidification à des taux de cisaillement inférieurs et avec des amplitudes notablement plus grandes en termes de croissance additionnelle du taux de cisaillement par rapport à la décroissance additionnelle de la viscosité. Cette propriété des produits DLVA de l'invention antérieure est résumée par un indice de thixotropie (IT) qui est le rapport des viscosités apparentes à 3 tr/min et à 30 tr/min. Les compositions antérieures ont un IT de 2 à 10. Les compositions DLLVA mises à l'essai ont présenté un retour important et rapide à l'état de repos antérieur par interruption de la force de cisaillement.

La présente invention repose sur la découverte selon laquelle la stabilité physique, c'est-à-dire la résistance à la séparation de phases, à la sédimentation, etc., des compositions aqueuses liquides DLVA des demandes de brevet britannique GB-2 116 199A et GB-2 140 450A et de la demande de brevet des E. U. A. N° 744 754, peut être notablement améliorée ou ne pas être défavorablement affectée tout en augmentant en même temps notablement la viscosité apparente et en améliorant à moindre coût la stabilité

physique des compositions, en ajoutant à ces compositions une proportion petite mais efficace d'un acide gras à longue chaîne.

05 Comme exemple de l'amélioration des propriétés rhéologiques, il a été constaté qu'aux faibles taux de cisaillement, par exemple à une vitesse de broche d'environ 3 tr/min, les viscosités apparentes peuvent souvent être accrues d'environ deux à trois fois par l'incorporation d'une proportion aussi petite que 0,2 % ou moins, par 10 exemple 0,16 %, de l'acide gras stabilisant. En même temps, la stabilité physique peut être améliorée dans une mesure telle qu'au bout d'une longue période de temps, les compositions contenant les stabilisants de type acide gras ne subissent aucune séparation de phases observable.

15 Les acides gras à longue chaîne préférée sont les acides gras aliphatiques supérieurs ayant environ 8 à environ 24 atomes de carbone, de préférence encore environ 10 à 24 atomes de carbone, et notamment environ 12 à 22 20 atomes de carbone, y compris l'atome de carbone du groupe carboxyle de l'acide gras. Le radical aliphatique peut être saturé ou insaturé et peut être droit ou ramifié. Les acides gras saturés à chaîne droite sont préférés. On peut utiliser des mélanges d'acides gras, tels ceux qui proviennent de sources naturelles, par exemple l'acide gras de 25 suif, l'acide gras de coprah, l'acide gras de soja, etc., ou de sources synthétiques obtenues par des procédés de fabrication industriels.

Ainsi, des exemples d'acides gras que l'on peut utiliser comme stabilisants comprennent, par exemple, l'acide 30 décanoïque, l'acide dodécanoïque, l'acide palmitique, l'acide myristique, l'acide stéarique, l'acide béhénique, l'acide oléique, l'acide eicosanoïque, l'acide gras de suif, l'acide gras de coprah, l'acide gras de soja, des mélanges de ces acides, etc. L'acide béhénique, l'acide 35 stéarique et les acides gras mixtes sont préférés, l'acide béhénique étant préféré au mieux.

De par leur faible toxicité reconnue, l'utili-

sation des acides gras comme agents stabilisants est évidemment particulièrement avantageuse dans des compositions DLLVA ainsi que dans d'autres applications où la composition de l'invention est destinée à ou peut entrer en contact avec des articles utilisés pour manipuler, conserver ou servir des produits alimentaires ou peut d'une autre façon entrer en contact avec des êtres humains ou des animaux ou être consommée par eux. De ce point de vue, l'acide stéarique et l'acide béhénique sont particulièrement préférés comme étant des additifs alimentaires généralement sans danger. Un autre avantage marqué de l'utilisation des acides gras comme stabilisants réside dans leur coût inférieur, comparativement aux sels métalliques d'acides gras.

Un grand nombre de ces acides gras sont disponibles dans le commerce. Par exemple, l'acide stéarique et l'acide béhénique sont facilement disponibles.

Des acides gras mixtes, tels que les acides gras naturels, comme l'acide gras de coprah, ainsi que des acides gras issus de procédés de fabrication industriels, sont également avantageusement utilisés comme sources bon marché mais efficace d'acides gras à longue chaîne.

La proportion d'acides gras stabilisants nécessaires pour parvenir à l'amélioration désirée de la stabilité physique et à l'augmentation désirée de la viscosité apparente est fonction de facteurs tels que la nature de l'acide gras, la nature et la proportion de l'agent thixotrope, du composé détersif, des sels minéraux, notamment de TPP, et des autres ingrédients du DLLVA, ainsi que des conditions prévues d'entreposage et de transport.

Cependant, en général, des proportions d'agents stabilisants de type acide gras comprises dans l'intervalle d'environ 0,02 à 1 %, de préférence d'environ 0,06 à 0,8 %, et mieux encore d'environ 0,08 à 0,4 %, procurent l'augmentation de viscosité apparente, la stabilité à long terme et l'absence de séparation de phases au repos ou pendant le transport à températures basses et élevées, dans la mesure qui est requise pour un produit commercialement ac-

ceptable.

D'après les exemples donnés ci-après, on verra que selon les proportions et les types de stabilisants physiques et d'agents thixotropes, -l'addition des acides gras non seulement accroît la stabilité physique mais également apporte un accroissement simultané de la viscosité apparente. Des rapports de l'acide gras à l'agent thixotrope compris dans l'intervalle d'environ 0,08 à 0,4 pour cent en poids d'acide gras pour environ 1,3 à 2,5 pour cent en poids d'agent thixotrope sont généralement suffisants pour fournir ces avantages simultanés et l'utilisation de ces ingrédients dans ces rapports est donc préférée au mieux.

Selon un procédé préféré de préparation de ces compositions, on dissout ou disperse en premier lieu tous les sels minéraux, c'est-à-dire le carbonate (s'il en est utilisé), le silicate et le tripolyphosphate, dans le milieu aqueux. L'agent épaississant est ajouté en dernier lieu. L'inhibiteur de mousse (s'il en est utilisé) est préalablement préparé sous forme d'une dispersion aqueuse, de même que l'agent épaississant. La dispersion d'inhibiteur de mousse, la soude caustique (s'il en est utilisé) et les sels minéraux sont tout d'abord mélangés à températures élevées en solution aqueuse (eau désionisée) et ensuite refroidis, sous agitation continue. L'agent de blanchiment, le surfactif, l'acide gras stabilisant et la dispersion d'épaississant à la température ambiante sont ensuite ajoutés à la solution refroidie (25-35°C). En exceptant le composé chloré de blanchiment, la concentration totale en sels (NaTPP, silicate de sodium et carbonate) de la composition est généralement d'environ 20 à 50 pour cent en poids, de préférence d'environ 30 à 40 pour cent en poids.

Un autre procédé particulièrement préféré pour mélanger les ingrédients des compositions DLLVA implique de former tout d'abord un mélange de l'eau, de l'agent antimousse (s'il en est utilisé), du détergent, du stabi-

lisant physique (acide gras) et de l'agent thixotrope (par exemple une argile). Ces ingrédients sont mélangés ensemble dans des conditions de fort cisaillement, de préférence en commençant à la température ambiante, pour obtenir une dispersion uniforme. Les ingrédients restants sont incorporés à ce prémélange dans des conditions de mélange sous faible cisaillement. Par exemple, la quantité requise du prémélange est introduite dans un mélangeur à faible cisaillement et les ingrédients restants sont ajoutés ensuite, en mélangeant, soit successivement, soit simultanément. De préférence, les ingrédients sont ajoutés successivement, bien qu'il ne soit pas nécessaire d'achever l'addition de la totalité d'un ingrédient avant de commencer à ajouter l'ingrédient suivant. En outre, un ou plusieurs ingrédients peuvent être divisés en portions et ajoutés à différents moments. De bons résultats ont été obtenus en ajoutant les ingrédients restants dans l'ordre suivant : hydroxyde de sodium, carbonate de métal alcalin, silicate de sodium, tripolyphosphate de métal alcalin (hydraté), tripolyphosphate de métal alcalin (anhydre ou contenant au plus 5 % d'eau), agent de blanchiment (de préférence l'hypochlorite de sodium) et hydroxyde de sodium.

D'autres ingrédients classiques peuvent être inclus dans des compositions en petites proportions, généralement inférieures à 3 pour cent en poids environ, par exemple un parfum, des agents hydrotropes tels que les benzène-, toluène-, xylène- et cumènesulfonates de sodium, des conservateurs, des colorants et pigments, etc., tous étant évidemment stables vis-à-vis du composé chloré de blanchiment et de la forte alcalinité (propriétés requises de tous les composants). Des ingrédients colorants particulièrement préférés sont les phtalocyanines chlorées et les polysulfures d'aluminosilicate qui donnent respectivement d'agréables nuances vertes et bleues. TiO_2 peut être utilisé pour blanchir ou neutraliser les teintes dégradées.

Les compositions DLVA liquides de la présente

invention sont faciles à employer d'une manière connue pour laver des plats, ustensiles de cuisine et autres dans un lave-vaisselle automatique, comportant un distributeur approprié de détergent, dans un bain aqueux de lavage contenant une proportion efficace de la composition.

Bien que l'invention ait été décrite en particulier en rapport avec son application aux détergents liquides pour lave-vaisselle automatiques, les personnes normalement expertes en la matière se rendront facilement compte que les avantages obtenus par l'addition d'acides gras à longue chaîne, à savoir la viscosité apparente accrue et la meilleure stabilité physique de la suspension thixotrope à base d'argile, peuvent s'appliquer tout aussi bien à d'autres suspensions thixotropes à base d'argile, telles que les compositions de pâtes récurantes décrites dans le brevet des E. U. A. N° 3 985 668 susmentionné.

L'invention peut être mise en pratique de diverses façons et un certain nombre de formes de réalisation particulières sont décrites à titre illustratif dans les exemples suivants où toutes les quantités et proportions sont exprimées en poids, sauf indication contraire.

EXEMPLE 1

Afin de mettre en évidence l'effet de l'acide gras stabilisant, on prépare comme suit une composition DLVA liquide.

	<u>Pour cent</u>
Eau désionisée	41,10
Solution de soude caustique (50 % de NaOH)	2,20
Carbonate de sodium anhydre	5,00
Solution à 47,5 % de silicate de sodium, rapport Na ₂ O: SiO ₂ de 1:2,4	15,74
TPP de sodium (sensiblement anhydre, c'est-à-dire 0-5 %, notamment 3 %, d'humidité	

(Thermphos NW)	12,00
TPP de sodium (hexahydrate)	
(Thermphos N hexa)	12,00

05 On refroidit le mélange à 25-30°C et, en maintenant continuellement l'agitation, on y ajoute les ingrédients suivants à la température ambiante :

	<u>Pour cent</u>
10 Solution d'hypochlorite de sodium (11 % de chlore actif)	9,00
Phosphate de monostéaryle	0,16
15 DOWFAX 3B-2 (solution aqueuse à 45 % de monodécyl-/di-décyl-(éther de diphényle) disulfonate de Na)	0,80
Stabilisant physique (acide gras ou sel d'acide gras)	x
Pharmagel H	2,00

20

On prépare trois compositions dans lesquelles, respectivement, $x = 0 \%$, $x = 0,10 \%$ de stéarate de calcium et $x = 0,16 \%$ d'acide béhénique.

25 Le phosphate de monostéaryle antimousse (s'il est utilisé), le composé détersif Dowfax 3B-2 et l'acide gras stabilisant sont ajoutés au mélange juste avant l'épaississant Pharmagel H.

30 L'Essai 1 correspond à une composition témoin qui contient le phosphate de monostéaryle comme agent antimousse, mais qui ne contient pas d'acide gras stabilisant.

L'Essai 2 correspond à la composition témoin de l'Essai 1 à laquelle a été ajouté le stéarate de calcium stabilisant de la demande 86.08287.

35 L'Essai 3 correspond à une composition de la présente invention dans laquelle l'acide béhénique $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$ est utilisé comme agent stabilisant et où

le phosphate de monostéaryle antimousse est éventuellement omis.

On détermine la viscosité apparente à 3 et 30 tr/min de chacune des compositions DLVA liquide résultantes telles qu'indiquées sur le Tableau. Les résultats obtenus figurent également sur le Tableau.

D'après les résultats rapportés sur le Tableau, on tire les conclusions suivantes :

- l'incorporation de 0,1 % de stéarate de calcium dans une forme contenant 2,0 % de Pharmagel H conduit à l'Essai 2 (témoin) à une augmentation de la viscosité apparente comparativement à l'Essai 1 (témoin) ;

- l'incorporation de 0,16 % d'acide béhénique dans une formule contenant 2 % de Pharmagel H conduit à l'Essai 3 (invention) à une forte augmentation de la viscosité apparente, comparativement aux Essais témoin 1 et 2.

TABLEAU

ESSAI	FORMULATION	VISCOSITE BROOKFIELD LVT (Pa.s) (1)	
		3 TR/MIN	10 TR/MIN
1 (témoin)	H ₂ O = 41,10 % Phosphate de monostéaryle = 0,16 % Stabilisant = 0 % Pharmagel H = 2,0 %	18	4,9
2 (témoin)	H ₂ O = 41,0 % Phosphate de monostéaryle = 0,16 % Stéarate de Ca = 0,1 % Pharmagel H = 2,0 %	24	3,8
3 (invention)	H ₂ O = 41,0 % Phosphate de monostéaryle = 0 % Acide béhénique = 0,16 % Pharmagel H = 2,0 %	87	10,2

(1) Mesurée sur des échantillons âgés de 24 heures au moyen d'une broche N° 4 au bout de trois minutes à 3 et 30 tr/min.

(1) Mesurée sur des échantillons âgés de 24 heures
au moyen d'une broche N° 4 au bout de trois
minutes à 3 et 30 tr/min.

05

EXEMPLE 2

On prépare le DLVA liquide thixotrope en gel
suivant les mêmes modes opératoires généraux qu'à
l'Exemple 1 :

10	<u>Ingrédient</u>	Proportion (ingré- dient actif) % en <u>poids</u>
15	Silicate de sodium (solution à 47,5 %, rapport $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ de 1:2,4)	7,48
	Phosphate de monostéaryle	0,16
	Dowfax 3B-2	0,36
	Thermphos NW	12,0
	Thermphos N hexa	12,0
20	Acide béhénique	0,1
	Carbonate de sodium anhydre	5,0
	Solution de soude caustique (50 % de NaOH)	3,1
	Pharmagel H	1,5
25	Solution d'hypochlorite de so- dium (11 %)	1,0
	Eau	le reste.

30 On peut également ajouter à la composition des
proportions mineures de parfum, colorant, etc.

EXEMPLE 3

35 On prépare le DLVA liquide thixotrope en gel
suivant les mêmes modes opératoires généraux qu'à
l'Exemple 1.

	<u>Ingrédient</u>	Proportion (ingrédient actif), % en poids
05	Silicate de sodium (solution à 47,5 %, rapport NaO:SiO ₂ de 1:2,4)	7,48
	Phosphate de monostéaryle	0,16
	Dowfax 3B-2	0,36
	Thermphos NW	12,0
10	Thermphos N hexa	12,0
	Acide stéarique	0,2
	Carbonate de sodium anhydre	5,0
	Solution de soude caustique (50 % de NaOH)	3,1
15	Pharmagel H	1,0
	Solution d'hypochlorite de sodium (11 %)	1,0
	Eau	le reste.

20 On peut également ajouter à la composition des proportions mineures de parfum, colorant, etc.

REVENDEICATIONS

1. Composition aqueuse liquide thixotrope contenant un agent thixotrope argileux, au moins un acide gras à longue chaîne en une proportion efficace pour accroître la viscosité apparente et la stabilité physique de la composition, de l'eau et au moins un ingrédient supplémentaire choisi parmi les détergents organiques, les modificateurs de pH, des agents de blanchiment chlorés, les adjuvants de détergence, les agents séquestrants, les inhibiteurs de mousse, des particules abrasives et leurs mélanges.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'acide gras comprend un acide gras à longue chaîne ayant environ 8 à 24 atomes de carbone ou un mélange de deux ou plusieurs de tels acides gras.

3. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'acide gras contient 12 à 24 atomes de carbone.

4. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'acide gras comprend de l'acide stéarique ou de l'acide béhénique.

5. Composition aqueuse thixotrope pour lave-vaisselle automatique, caractérisée en ce qu'elle comprend, approximativement, en poids :

(a) 5 à 35 % de tripolyphosphate de métal alcalin ;

(b) 2,5 à 20 % de silicate de sodium ;

(c) 0 à 9 % de carbonate de métal alcalin ;

(d) 0,1 à 5 % de matière détersive organique dispersable dans l'eau, stable aux agents de blanchiment chlorés ;

(e) 0 à 5 % d'inhibiteur de mousse stable aux agents de blanchiment chlorés ;

(f) un composé chloré de blanchiment en une proportion apte à fournir 0,2 à 4 % de chlore actif ;

(g) un épaississant thixotrope en une proportion suffisante pour donner à la composition un indice de thixotropie d'environ 2 à 10 ;

(h) 0 à 8 % d'hydroxyde de sodium ;

(i) un acide gras à longue chaîne comme stabilisant physique, en une proportion efficace pour augmenter la viscosité apparente et pour améliorer la stabilité physique de la composition ; et

(h) le reste d'eau.

6. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que le stabilisant physique est un acide gras aliphatique ayant environ 10 à 24 atomes de carbone.

7. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que l'acide a environ 12 à 22 atomes de carbone.

8. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que le stabilisant physique (i) est l'acide stéarique.

9. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que le stabilisant physique (i) est l'acide béhénique.

10. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que le stabilisant physique (i) est présent en une proportion d'environ 0,02 à 1 %.

11. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que le stabilisant physique (i) est présent en une proportion d'environ 0,06 à 0,8 %.

12. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que le stabilisant physique (i) est présent en une proportion d'environ 0,08 à 0,4 %.

13. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que l'épaississant thixotrope (g) est une argile minérale colloïdogène.

14. Composition selon la revendication 13, caractérisée en ce que l'argile est une montmorillonite, une attapulgite, une hectorite ou une smectite.

15. Composition selon la revendication 13, caractérisée en ce que l'argile épaississante est présente en une proportion d'environ 0,1 à 3 %.

16. Composition selon la revendication 13, caractérisée en ce que l'argile épaississante est présente en une proportion d'environ 0,1 à 3 %.

térisée en ce que l'argile épaississante est présente en une proportion d'environ 0,1 à 2,5 %.

05 17. Composition selon la revendication 13, caractérisée en ce qu'elle contient environ 0,06 à 0,8 % du stabilisant physique (i) et environ 0,1 à 2 % en poids d'une argile minérale colloïdogène en tant qu'épaississant thixotrope (g).

10 18. Composition selon la revendication 13, caractérisée en ce qu'elle contient environ 0,08 à 0,4 % du stabilisant physique (i) et environ 0,25 à 1,0 % d'une argile minérale colloïdogène en tant qu'épaississant thixotrope (g).

15 19. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que le composé chloré de blanchiment (f) est l'hypochlorite de sodium.

20 20. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce qu'elle contient 0,1 à 0,5 % de l'inhibiteur de mousse (e).

20 21. Composition selon la revendication 20, caractérisée en ce que l'inhibiteur de mousse est un phosphate acide d'alkyle ou un ester d'acide alkyl-phosphonique contenant un ou deux groupes alkyle en C_{12} - C_{20} , ou un mélange de tels esters.

25 22. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que son pH est de 10,5 à environ 13,5.

30 23. Procédé pour nettoyer de la vaisselle salie dans un lave-vaisselle automatique, caractérisé en ce qu'il consiste à mettre la vaisselle salie en contact, dans un lave-vaisselle automatique, avec un bain aqueux de lavage dans lequel est dispersée une quantité efficace de la composition de la revendication 5.

35 24. Procédé pour améliorer la stabilité d'une composition thixotrope aqueuse en gel contenant une proportion faible mais efficace d'un agent thixotrope du type argile, caractérisé en ce qu'il consiste à inclure dans la composition un acide gras à longue chaîne ayant environ 10 à 24 atomes de carbone.