

Brevet N° **87344**

du 23 septembre 1988

Titre délivré **06 AVR. 1989**

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG



Monsieur le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes
Service de la Propriété Intellectuelle
LUXEMBOURG

23.3.89
aj-6 m.

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

La société dite: COLGATE-PALMOLIVE COMPANY, 300 Park

Avenue, NEW YORK, N.Y. 10022 (Etats Unis d'Amérique),

représentée par Monsieur Jacques de Muysen agissant en
qualité de mandataire

dépose(nt) ce vingt-trois septembre 1988 quatre-vingt huit

à 15 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg:

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant:

"Composition détergente aqueuse épaisse contenant peu ou
pas de phosphate et méthode de lavage de vaisselle
l'utilisant."

2. la description en langue française de l'invention en trois exemplaires;

3. / planches de dessin, en trois exemplaires;

4. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg, le 22 septembre 1988;

5. la délégation de pouvoir, datée de le ;

6. le document d'ayant cause (autorisation);

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont):

- Nagaraj S. Dixit, 7 Berwick Road, Kendall Park,
New Jersey (Etats Unis d'Amérique)

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de
brevet

déposée(s) en (8) aux Etats Unis d'Amérique

le (9) 23 septembre 1987

sous le N° (10) 099.968

au nom de (11) 1 inventeur

élit(élisent) domicile pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg

35, Boulevard Royal

solicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes susmentionnées,

avec ajournement de cette délivrance à 6 mois. (13)

Le déposant / mandataire:

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes,
Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du: 23 septembre 1988

à 15 heures

Pr. le Ministre de l'Économie et des Classes Moyennes,

Le chef du service de la propriété intellectuelle,

A 68007

EXPLICATIONS RELATIVES AU FORMULAIRE DE DÉPÔT.

(1) s'il y a lieu "Demande de certificat d'addition au brevet principal, à la demande de brevet principal No du"- (2) inscrire les nom, prénom, profession, adresse du demandeur, lorsque celui-ci est un particulier ou les dénomination sociale, forme juridique, adresse du siège social, lorsque le demandeur est une personne morale - (3) inscrire les nom, prénom, adresse du mandataire agréé, conseil en propriété industrielle, muni d'un pouvoir spécial, s'il y a lieu: "représenté par agissant en qualité de mandataire" - (4) date de dépôt en toutes lettres - (5) titre de l'invention - (6) inscrire les noms, prénoms, adresses des inventeurs ou l'indication "(voir) désignation séparée (suivra)", lorsque la désignation se fait ou se fera dans un document séparé, ou encore l'indication "ne pas mentionner", lorsque l'inventeur signe ou signera un document de non-mention à joindre à une désignation séparée présente ou future - (7) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité, brevet européen (CBE), protection internationale (PCT) - (8) Etat dans lequel le premier dépôt a été effectué ou, le cas échéant, Etats désignés dans la demande européenne ou internationale prioritaire - (9) date du premier dépôt - (10) numéro du premier dépôt complété, le cas échéant, par l'indication de l'office receveur CBE/PCT - (11) nom du titulaire du premier dépôt - (12) adresse du domicile effectif ou élu au Grand-Duché de Luxembourg - (13) 2, 6, 12 ou 18 mois - (14) signature du demandeur ou du mandataire agréé.

Brevet N° **87344**
 du 23 septembre 1988
 Titre délivré

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG



Monsieur le Ministre
 de l'Économie et des Classes Moyennes
 Service de la Propriété Intellectuelle
 LUXEMBOURG

23.3.89
 aj-6 m.

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

La société dite: COLGATE-PALMOLIVE COMPANY, 300 Park Avenue, NEW YORK, N.Y. 10022 (Etats Unis d'Amérique), représentée par Monsieur Jacques de Muyser agissant en qualité de mandataire

dépose(nt) ce vingt-trois septembre 1988 à 15 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg:

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant: "Composition détergente aqueuse épaisse contenant peu ou pas de phosphate et méthode de lavage de vaisselle l'utilisant."

2. la description en langue française de l'invention en trois exemplaires;

3. / planches de dessin, en trois exemplaires;

4. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg, le 22 septembre 1988;

5. la délégation de pouvoir, datée de le ;

6. le document d'ayant cause (autorisation);

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont): - Nagaraj S. Dixit, 7 Berwick Road, Kendall Park, New Jersey (Etats Unis d'Amérique)

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de brevet déposée(s) en (8) aux Etats Unis d'Amérique

le (9) 23 septembre 1987

sous le N° (10) 099.968

au nom de (11) l'inventeur

élit(é lisent) domicile pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg

35, Boulevard Royal

sollicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes susmentionnées, avec ajournement de cette délivrance à 6 mois.

Le déposant / mandataire:

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle, à Luxembourg, en date du: 23 septembre 1988

à 15 heures

Pr. le Ministre de l'Économie et des Classes Moyennes,

Le chef du service de la propriété intellectuelle,



A 68007

EXPLICATIONS RELATIVES AU FORMULAIRE DE DÉPÔT.

(1) s'il y a lieu "Demande de certificat d'addition au brevet principal, à la demande de brevet principal No du". - (2) inscrire les nom, prénom, profession, adresse du demandeur, lorsque celui-ci est un particulier ou les dénomination sociale, forme juridique, adresse du siège social, lorsque le demandeur est une personne morale - (3) inscrire les nom, prénom, adresse du mandataire agréé, conseil en propriété industrielle, muni d'un pouvoir spécial, s'il y a lieu: "représenté par agissant en qualité de mandataire" - (4) date de dépôt en toutes lettres - (5) titre de l'invention - (6) inscrire les noms, prénoms, adresses des inventeurs ou l'indication "(voir) désignation séparée (suivra)", lorsque la désignation se fait ou se fera dans un document séparé, ou encore l'indication "ne pas mentionner", lorsque l'inventeur signe ou signera un document de non-mention à joindre à une désignation séparée présente ou future - (7) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité, brevet européen (CBE), protection internationale (PCT) - (8) Etat dans lequel le premier dépôt a été effectué ou, le cas échéant, Etats désignés dans la demande européenne ou internationale prioritaire - (9) date du premier dépôt - (10) numéro du premier dépôt complété, le cas échéant, par l'indication de l'office récepteur CBE/PCT - (11) nom du titulaire du premier dépôt - (12) adresse du domicile effectif ou élu au Grand-Duché de Luxembourg - (13) 2, 6, 12 ou 18 mois - (14) signature du demandeur ou du mandataire agréé.

C11 D

REVENDICATION DE LA PRIORITE

de la demande de brevet / du modèle d'utilité

En AUX ETATS UNIS D'AMERIQUE

Du 23 SEPTEMBRE 1987 (No. 099.968)

Mémoire Descriptif

déposé à l'appui d'une demande de

BREVET D'INVENTION

au

Luxembourg

au nom de : COLGATE-PALMOLIVE COMPANY
NEW YORK, N.Y. 10022 (Etats Unis d'Amérique)

pour : "Composition détergente aqueuse épaisse
contenant peu ou pas de phosphate et méthode
de lavage de vaisselle l'utilisant."

COMPOSITION DETERGENTE AQUEUSE EPAISSIE CONTENANT PEU OU
PAS DE PHOSPHATE ET METHODE DE LAVAGE DE VAISSELLE
L'UTILISANT.

5 La présente invention concerne des compositions aqueuses pour
laver la vaisselle et autres objets similaires, spécialement
dans un lave-vaisselle automatique. Plus spécifiquement,
l'invention concerne des compositions qui ne renferment pas
10 d'adjuvants phosphatés mais qui ont un pouvoir détergent
comparable ou supérieur à des compositions détergentes
liquides similaires pour lave-vaisselle automatique contenant
du phosphore.

La présente invention concerne spécifiquement des
compositions détergentes liquides épaissies pour lave-
15 vaisselle automatique possédant des propriétés
viscoélastiques, une stabilité chimique et physique améliorée,
et un pouvoir détergent accru malgré l'absence de sels
phosphates adjuvants et qui sont spontanément dispersibles dans le
milieu de lavage pour fournir un lavage efficace de la
20 vaisselle, de la verrerie, de la porcelaine etc.

Les détergents pour lave-vaisselle domestiques
commercialement disponibles sous forme de poudre présentent
plusieurs inconvénients, par ex. une composition non-uniforme;
des opérations coûteuses pour leur production; une tendance
25 à s'agglomérer au stockage pour des taux d'humidité élevés,
et à former ainsi des amas difficiles à disperser; de la
poussière, source d'irritation particulière pour les
utilisateurs allergiques; et tendance à l'agglomération dans
le distributeur du lave-vaisselle. Les formes liquides de ces
30 compositions ne peuvent toutefois généralement pas être
utilisées dans les lave-vaisselle automatiques à cause de
leurs forts pourcentages de mousse, leurs viscosités
inacceptablement basses et leur alcalinité bien trop élevée.

Une activité récente de recherche et de développement

s'est penchée sur la forme gel ou "thixotrope" de telles compositions, par ex. les dégraissants et les produits pour lave-vaisselle automatiques caractérisés par des liquides ou pâtes thixotropes. Des produits pour la lavage de la
5 vaisselle ainsi obtenus sont essentiellement discutables en ce qu'ils sont insuffisamment visqueux pour rester "ancrés" dans le bac de distribution du lave-vaisselle, et de plus laissent des taches sur la vaisselle, la verrerie, la porcelaine etc.

10 La présentation de compositions pour lave-vaisselle automatiques sous forme gel et ayant une stabilité et des propriétés détergentes satisfaisantes s'est révélée jusqu'ici problématique, particulièrement en ce qui concerne les compositions pour utilisation dans des lave-vaisselle
15 domestiques. Pour un usage efficace, on recommande généralement que le détergent pour lave-vaisselle automatique, désigné dans ce qui suit par ADD, contienne (1) du tripolyphosphate de sodium (NaTPP) pour adoucir ou fixer les minéraux de l'eau dure et émulsifier et/ou peptiser la saleté; (2) du silicate de sodium pour fournir l'alcalinité
20 nécessaire à un nettoyage efficace et protéger vernis et motif de la porcelaine fine; (3) du carbonate de sodium, généralement considéré optionnel, pour augmenter l'alcalinité; (4) un agent libérateur de chlore pour aider à l'élimination
25 des souillures qui conduisent à la formation de taches par l'eau; et (5) un démoussant/tensioactif pour réduire la mousse en augmentant ainsi l'efficacité de la machine et procurant un nettoyage approprié. Voir par exemple, SDA Detergents in Depth, "Formulations Aspects of Machine
30 Dishwashing", Thomas Oberle (1974). Les produits de nettoyage correspondant à peu près aux compositions décrites ci-dessus sont pour la plupart des liquides ou des poudres. La combinaison de tels ingrédients sous forme épaissie adaptée aux machines domestiques s'est révélée difficile.
35 Généralement de telles compositions ne contiennent pas d'agent de blanchiment à l'hypochlorite, car il a une tendance à réagir avec d'autres ingrédients chimiquement actifs, en particulier

les tensioactifs, dégradant ainsi l'agent de suspension ou l'épaississeur et diminuant son efficacité.

Le brevet U.S. 4.115.308 décrit des pâtes thixotropes pour lave-vaisselle automatique contenant un agent de suspension, p.ex. CMC, des argiles synthétiques etc.; des sels inorganiques parmi lesquels des silicates, des phosphates et des polyphosphates; une petite quantité de tensioactif et un antimousse. On ne mentionne pas d'agent de blanchiment. D'autre part, le brevet U.S. 3.684.722 décrit une composition détergente à base d'hypochlorite alcalin et épaissie à l'aide de mélanges de savons alcalins en C₈-C₁₆ et d'hydrotropes, tels que oxydes d'amines et bétaines. Les inventeurs décrivent des test qui montrent que diverses classes d'épaississeurs polymères organiques étaient ou bien instables ou bien ne réussissaient pas à procurer un épaissement convenable ou encore provoquaient une perte de chlore disponible. Les polyacrylates étaient capables de provoquer un épaissement pendant plusieurs semaines à température ambiante, mais se décomposaient ensuite.

Le brevet U.S. 3.985.668 décrit des dégraissants abrasifs de consistance gel renfermant (1) un agent de suspension, de préférence des argiles de type smectite ou attapulgite; (2) un abrasif, p.ex. sable de silice ou perlite; et (3) une charge comprenant des polymères en poudre de basse densité, de la perlite expansée, etc., qui possède une flottabilité et donc un effet stabilisant sur la composition en plus de sa fonction de charge, remplaçant ainsi l'eau par ailleurs disponible pour la formation d'une couche surnageante indésirable due au suintement et à une déstabilisation de phase. Les ingrédients précédents sont les ingrédients essentiels. Des ingrédients optionnels incluent un agent de blanchiment hypochlorite, tensioactif résistant au blanchiment et tampon, p.ex. silicates, carbonates et monophosphates. Des adjuvants tels que NaTPP peuvent être inclus comme ingrédients optionnels supplémentaires pour établir ou compléter une fonction auxiliaire non remplie par le tampon, la quantité d'un tel adjuvant n'excédant pas 5% de

la composition totale, selon le brevet. Le maintien de niveaux de pH à des valeurs de (plus que) 10 désirées est réalisé par les composants tampon/adjuvant. Un pH élevé est supposé diminuer la décomposition du décolorant au chlore et l'interaction indésirable entre le tensioactif et l'agent de blanchiment. Lorsqu'il est présent, le NaTPP est limité à 5%, comme indiqué. On ne mentionne pas d'antimousse.

Dans les Demandes de Brevet GB 2.116.199A et GB 2.140.450A, toutes deux au nom de Colgate-Palmolive, on fait état de compositions liquides d'ADD (LADD) qui ont des propriétés avantageusement caractéristiques d'une structure thixotrope de type gel et qui comportent divers ingrédients nécessaires à un nettoyage efficace avec un lave-vaisselle automatique. La composition détergente aqueuse pour lave-vaisselle automatique normalement sous forme de gel possédant des propriétés thixotropes inclut les ingrédients suivants, sur une base pondérale:

- (a) 5 à 35% de tripolyphosphate alcalin;
- (b) 2,5 à 20% de silicate de sodium;
- (c) 0 à 9% de carbonate alcalin;
- (d) 0,1 à 5% de matériau détergent organique actif dispersible dans l'eau et résistant aux agents de blanchiment chlorés;
- (e) 0 à 5% d'antimousse stable aux agents de blanchiment chlorés;
- (f) composé chloré agent de blanchiment en quantité suffisante pour donner environ 0,2 à 4% de chlore disponible;
- (g) épaississant thixotrope en quantité suffisante pour communiquer à la composition un indice de thixotropie de 2,5 à 10 environ;
- (h) soude en quantité nécessaire pour ajuster le pH; et
- (i) eau;

Les compositions de LADD ainsi formulées sont faiblement moussantes; et spontanément solubles dans le milieu de lavage et d'une efficacité maximale pour des valeurs alcalines du pH. Les compositions ont normalement la consistance d'un gel, c'est-à-dire un matériau de type gelée opaque fortement visqueux présentant une plasticité de Bingham et ainsi des seuils d'écoulement relativement élevés.

Par conséquent une force de cisaillement définie est nécessaire pour déclencher ou augmenter l'écoulement, telle qu'elle peut être obtenue au sein d'un bac de distribution sous agitation d'un lave-vaisselle automatique en action.

5 Dans de telles conditions la composition est rapidement fluidisée et facilement dispersée. Quand on cesse d'appliquer la force de cisaillement, la composition fluide retrouve rapidement une viscosité élevée, la plasticité de Bingham revenant très près de sa consistance antérieure.

10 Le brevet U.S. 4.511.487, en date du 16 Avril 1985, décrit une pâte détergente faiblement moussante pour les lave-vaisselle. L'agent détergent thixotrope breveté a une viscosité d'au moins 30 Pa.s à 20°C déterminée à l'aide d'un viscosimètre rotatoire à une vitesse de broche de 5
15 révolutions par minute. La composition est à base d'un mélange de tripolyphosphate de sodium hydraté et de métasilicate de sodium hydraté finement divisés, un composé chloré actif et un agent épaississant qui est un silicate lamellaire de type hectorite. De petites quantités de
20 tensioactifs non-ioniques et de carbonates alcalins et/ou d'hydroxydes alcalins peuvent être utilisés.

Récemment la demanderesse a développé différentes modifications et améliorations dans les compositions détergentes liquides des lave-vaisselle automatiques des
25 brevets GB 2.116.199A et GB 2.140.450A. Par exemple la demande FR.N° 86.18377 décrit des compositions détergentes liquides thixotropes de type gel aqueux et exemptes d'argile et d'épaississeur, qui utilisent un acide mono- ou polycarboxylique de 8 à 22 atomes de carbone pour conférer
30 une stabilité physique et des propriétés thixotropes.

Dans la demande française N° 87.12321 déposée le 4/9/87 la stabilité physique des compositions détergentes pour lave-vaisselle automatiques constituées de liquide thixotrope à base d'argile est améliorée par addition de
35 petites quantités, par exemple d'environ 0,02 à 1% en poids, d'un sel métallique polyvalent d'un acide gras à longue chaîne, tel que le stéarate d'aluminium.

La majorité de ces compositions détergentes et similaires liquides pour lave-vaisselle automatiques décrites et commercialisées dépendent de sels phosphatés comme adjuvants tels que du tripolyphosphate de sodium, pour
5 accroître la capacité nettoyante. Alors que ces adjuvants phosphatés sont très efficaces dans ce but, leur utilisation présente un inconvénient majeur: ils sont nuisibles à la vie aquatique et aux cours d'eau, en général. En fait bien des juridictions ont déjà, ou sont en train de, bannir absolument
10 les produits de nettoyage à base de phosphate.

Bien qu'il y ait eu de multiples tentatives de production d'adjuvants de remplacement et que l'on connaisse beaucoup de tels sels pour détergents non-phosphatés inorganiques et organiques,, très peu sont aptes en pratique
15 à fournir des avantages nettoyants comparables à ceux des adjuvants phosphatés. De plus, le choix d'adjuvants convenables est d'autant plus difficile dans l'optique des compositions aqueuses actuelles qui contiennent des décolorants, puisque l'adjuvant de remplacement doit être
20 compatible avec l'agent décolorant chloré.

Outre sa fonction comme adjuvant de détergence, le phosphate de métal alcalin inorganique possède l'importante fonction de contribuer aux propriétés rhéologiques des compositions détergentes aqueuses liquides de type gel
25 thixotrope épaissi comme décrit dans GB 2.116.199A et GB 2.140.450A. En conséquence, le remplacement de l'adjuvant phosphate par un adjuvant non-phosphate ne s'est pas révélé simple car il y a beaucoup de facteurs divers à prendre en considération pour répondre à toutes les missions
30 multifonctionnelles de l'adjuvant phosphate.

Par conséquent c'est le premier objet de l'invention de fournir des compositions nettoyantes aqueuses contenant un agent de blanchiment qui évitent l'utilisation d'adjuvants phosphates et qui ne contiennent pas, ou seulement des taux tolérables
35 pour l'environnement, de phosphore provenant d'autres sources.

C'est un autre objet de l'invention de fournir des

compositions ADD liquides épaissies contenant pas ou peu de phosphate et ayant une stabilité physique et des propriétés rhéologiques améliorées.

5 C'est encore un autre objet de l'invention de fournir des compositions ADD liquides épaissies ayant peu ou pas de phosphore sans affecter en mal, ou en améliorant, la capacité de nettoyage, en particulier par la formation d'une faible quantité de taches et de films.

10 Ces objets et d'autres encore de l'invention, qui seront plus facilement compris par la description détaillée suivante de l'invention et de ses modes de réalisation préférés, sont atteints grâce à une composition détergente aqueuse liquide renfermant peu ou pas de phosphore et comprenant de l'eau, un détergent organique dispersible dans l'eau et stable aux
 15 agents de blanchiment chlorés, un agent de blanchiment chloré, un silicate alcalin et un adjuvant de détergence, où l'adjuvant de détergence est formé d'un mélange de zéolite aluminosilicate et d'un polymère hydrosoluble stable aux agents de blanchiment et possédant un groupe carboxyle, ou un de ses sels. Plus particulièrement, selon un
 20 mode de réalisation préféré et spécifique de l'invention, on produit une composition détergente liquide viscoélastique épaissie pour lave-vaisselle exempte de sels adjuvants phosphatés et contenant pas ou seulement peu de phosphore et efficace pour empêcher le dépôt des particules en
 25 suspension insolubles dans l'eau, telles que les particules de zéolite aluminosilicate adjuvant et l'agent de blanchiment, etc. La composition peut comprendre de l'argile ou d'autres épaississants aussi bien que d'autres agents stabilisants et autres additifs conventionnels d'ADD.

30 Selon cet aspect particulier la présente invention fournit une composition détergente aqueuse normalement de type gel pour lave-vaisselle automatique et possédant des propriétés viscoélastiques, qui comporte, en poids:

- (a) 5 à 35% de zéolite aluminosilicate;
- 35 (b) 25 à 40% de silicate de sodium;
- (c) 0 à 9% de carbonate de métal alcalin;
- (d) 0,1 à 5% de matière active détergent organique

dispersible dans l'eau et stable aux agents de blanchiment chlorés;

(e) 0 à 5% d'antimousse résistant aux agents de blanchiment chlorés ;

5 (f) un composé chloré agent de blanchiment en quantité suffisante pour fournir environ 0,2 à 4% de chlore disponible;

(g) 0 à 0,5% d'un acide gras à longue chaîne ou un de ses sels;

(h) 0 à 5% d'un épaississant argileux;

(i) 0 à 8% d'hydroxyde de sodium; et

10 (j) eau de complément.

Egalement en relation avec cet aspect spécifique, l'invention fournit une méthode de nettoyage de la vaisselle dans un lave-vaisselle automatique avec un bain de lavage aqueux renfermant une quantité efficace de la composition
15 détergente liquide pour lave-vaisselle automatique (LADD) décrite ci-dessus. Selon cet aspect de l'invention, la composition LADD peut être directement versée dans le bac de distribution du lave-vaisselle automatique et sera suffisamment visqueuse pour rester de façon sûre à
20 l'intérieur du bac jusqu'à ce que des forces de cisaillement lui soient appliquées, telles que celles provenant du jet d'eau de la machine à laver, forces permettant de dépasser le seuil d'écoulement de la composition qui s'écoulera alors.

L'invention va maintenant être décrite plus en détail à
25 l'aide de modes de réalisation spécifiques.

Compte tenu des problèmes d'environnement causés par l'élutriation des lacs, fleuves et autres cours d'eau attribués au dépôt de phosphore à partir de détergents et autres produits dans les cours d'eau, on a beaucoup insisté
30 sur l'élimination du phosphore des produits détergents.

Toutefois des tentatives pour remplacer l'adjuvant phosphate des compositions liquides thixotropes pour lave-vaisselle automatiques du type utilisé par la demanderesse et qui contiennent typiquement 0 à 3% d'épaississant argileux
35 - généralement du type smectite gonflant à l'eau; 10 à 25% de silicate alcalin; 0 à 0,5% d'acide gras stabilisant; de petites quantités de décolorant, de détergent stable au

décolorant, d'antimousse stable au décolorant, de carbonate de sodium, soude caustique, etc., et environ 20 à 25% de phosphate alcalin comme adjuvant de détergence, ont conduit à une perte des propriétés thixotropes et généralement à une détérioration de l'efficacité de nettoyage. Bien que le mécanisme exact de la destruction des propriétés rhéologiques causant perte de la thixotropie n'ait pas été pleinement élucidé, il apparaît qu'il existe au moins une interaction entre les particules d'adjuvant phosphate en suspension et les autres ingrédients de la formulation, spécialement l'épaississant argileux et l'acide gras ou le sel d'acide gras stabilisant et cette interaction contribue à accroître la tension de cisaillement et la viscosité plastique de la composition.

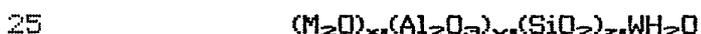
La présente invention est basée sur la découverte surprenante que de semblables propriétés rhéologiques et une stabilité physique similaire, c'est-à-dire résistance à la séparation de phases, à la sédimentation, etc., peuvent être réalisées, comme dans les compositions liquides aqueuses phosphatées antérieures, en incluant dans la composition un zéolite aluminosilicate comme adjuvant détergent inorganique insoluble dans l'eau mélangé avec un polymère à groupe carboxyle hydrosoluble et résistant aux décolorants comme agent rhéologique et adjuvant détergent multifonctionnel, et en augmentant le pourcentage de silicate alcalin à plus de 25% en poids. En même temps, on obtient de meilleurs résultats quant aux taches et aux films (c'est-à-dire moins de taches et une diminution des films).

Bien que les compositions de la présente invention ne présentent pas de propriétés thixotropes, elles présentent des propriétés viscoélastiques et ont un seuil d'écoulement (la tension maximale sur une courbe de tension de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement) suffisamment élevé pour qu'elles ne s'écoulent pas sous l'effet de la force exercée par leur propre poids, c'est-à-dire les forces gravitationnelles. Par conséquent les compositions selon l'invention peuvent être aisément versées

dans le bac de distribution d'un lave-vaisselle automatique et ne s'écouleront pas tant qu'une force de cisaillement suffisamment forte ne sera pas appliquée telle que la force des jets d'eau s'exerçant sur le bac pendant le cycle de dispersion du détergent.

Naturellement, il est entendu que lorsqu'une stabilité physique sur des périodes étendues comme plusieurs semaines ou plusieurs mois n'est pas requise et lorsque l'on ne demande pas de produire une solution très épaissie, on peut soustraire de la formulation les taux élevés de silicate, l'épaississant argileux et/ou l'acide gras ou son sel stabilisant sans affecter négativement la capacité de nettoyage donnée par l'adjuvant zéolite aluminosilicate et le polymère stable au décolorant contenant un groupe carboxyle (ou un de ses sels) hydrosoluble.

Les adjuvants utiles ici sont les aluminosilicates insolubles dans l'eau, qu'ils soient de type cristallisé ou amorphe. Différentes zéolites sont décrites dans le brevet GB 1.504.168, le brevet U.S.4.409.136 et les brevets canadiens 1.072.835 et 1.087.477, tous pris en compte ici comme référence pour de telles descriptions. Un exemple de zéolites amorphes utiles ici peut être trouvé dans le Brevet Belge 835.351 et ce brevet est également incorporé ici pour référence. Les zéolites ont généralement la formule



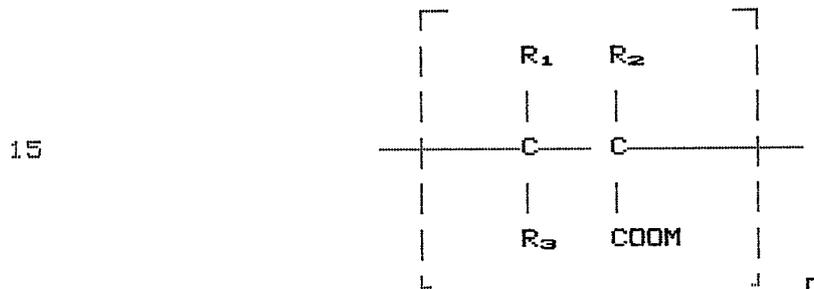
où x est 1, y est compris entre 0,8 et 1,2 et de préférence 1, z est compris entre 1,5 et 3,5 ou plus et de préférence 2 à 3 et w est compris entre 0 et 9, de préférence 2,5 à 6 et M est un métal alcalin, de préférence sodium ou potassium, de préférence surtout sodium. Une zéolite typique est de type A ou structure similaire, le type 4A ayant particulièrement la préférence. Les aluminosilicates préférés ont des capacités d'échange ionique du calcium d'environ 200 milliéquivalents par gramme ou plus, p.ex. 400 meq/g.

L'adjuvant zéolite aluminosilicate peut être présent dans les formulations dans les mêmes quantités que celles trouvées utiles pour les adjuvants polyphosphates alcalins,

généralement dans l'intervalle allant d'environ 5 à 35% en poids, de préférence environ 20 à 30% en poids.

Les polymères hydrosolubles utilisés ici, stables aux décolorants et contenant des groupes carboxyle sont, par exemple, les homopolymères et copolymères d'acide acrylique et leurs sels. Ces matériaux sont généralement disponibles dans le commerce et peuvent être décrits comme dans ce qui suit.

Les polymères polyacryliques et leurs sels qui peuvent être utilisés comprennent des polymères hydrosolubles de bas poids moléculaire ayant la formule



où R_1 , R_2 , et R_3 peuvent être identiques ou différents et peuvent être hydrogène, alkyle inférieur en C_1 - C_4 , ou des combinaisons de ceux-ci; n est un nombre de 5 à 250, de préférence de 10 à 150, et encore mieux de 20 à 100; et M représente l'hydrogène ou un métal alcalin, tel que sodium ou potassium. Le substituant préféré pour M est le sodium.

Les groupes R_1 , R_2 et R_3 préférés sont hydrogène, méthyle, éthyle et propyle. Le monomère acrylique préféré est celui où R_1 et R_3 sont hydrogène, p.ex. acide acrylique, ou bien où R_1 et R_3 sont hydrogène et R_2 est méthyle, par exemple le monomère acide méthacrylique.

Le degré de polymérisation, c'est-à-dire la valeur de n , est généralement déterminé par la limite compatible avec la solubilité du polymère ou copolymère dans l'eau. Les groupes terminaux ou finals du polymère ou copolymère ne sont pas critiques et peuvent être H , OH , CH_3 ou un hydrocarbure de bas poids moléculaire.

Typiquement les copolymères acide polyacrylique peuvent renfermer des copolymères de, par exemple, acide acrylique

ou acide méthacrylique et d'un anhydride d'acide ou acide polycarboxylique tel que l'anhydride succinique, l'acide succinique, l'anhydride maléique, l'acide maléique, l'acide citrique, etc. On donne la préférence aux copolymères d'acide acrylique ou méthacrylique avec l'anhydride maléique.

Le monomère acide acrylique ou acide méthacrylique contiendra habituellement de 40 à 60% en poids, p.ex. 50% en poids environ du copolymère avec un acide ou anhydride polycarboxylique.

Le polymère acide polyacrylique peut avoir un poids moléculaire (poids moyen) de 500 ou 1000 à 25.000, de préférence 1500 à 15.000 et de préférence encore 2000 à 10.000. Les copolymères peuvent avoir des poids moléculaires supérieurs, par exemple jusqu'à environ 100.000

Des exemples spécifiques des polymères acides polyacryliques qui peuvent être utilisés incluent les polymères d'acide acrylique Acrysol LMW de Rohm et Haas, tels que l'Acrysol LMW-45NX, un sel de sodium neutralisé, qui a un poids moléculaire d'environ 4500 et Acrysol LMW20-NX, un sel de sodium neutralisé, qui a un poids moléculaire d'environ 2000.

Un exemple spécifique de copolymère d'acide acrylique qui peut être utilisé est le Sokalan CP5 (de BASF) qui a un poids moléculaire d'environ 70.000 et est le produit de la réaction d'un nombre à peu près égal de moles d'acide méthacrylique et d'anhydride maléique qui a été complètement neutralisé pour former son sel de sodium.

Les polymères et copolymères ci-dessus peuvent être préparés selon des procédés connus dans l'art antérieur.

Voir, par exemple, brevet U.S.4.203.858.

Les polymères hydrosolubles carboxylés stables aux décolorants se sont révélés avoir trois fonctions primaires dans les compositions détergentes liquides pour lave-vaisselle automatiques de cette invention: contrôle de la rhéologie; complexation du calcium; et dispersion de la saleté;

En tant qu'agent de contrôle rhéologique, l'additif polymère fonctionne apparemment comme un épaississant et,

avec l'aide des forts pourcentages de silicate alcalin, d'argile (lorsqu'elle est présente) et d'acide (ou sel d'acide) gras (lorsqu'il est présent), il communique la viscoélasticité à la composition et une viscosité plastique qui se situe dans l'intervalle d'environ 200 à 10.000 mPa.s, de préférence 2000 à 8000 , p.ex. 5000 mPa.s. Les intervalles de viscoélasticité et de viscosité plastique désirés sont atteints au mieux quand le poids moléculaire n'est pas supérieur à 10.000, spécialement de 2000 à 10.000, p.ex. environ de 4000 à 5000.

En tant qu'agent complexant du calcium il est important que le polymère ait une solubilité dans l'eau particulièrement bonne. Ici encore, on arrive aux meilleurs résultats lorsque le polymère a un poids moléculaire ne dépassant pas 10.000, spécialement 2000 à 10.000.

De façon similaire, dans son action d'agent dispersant la saleté contribuant aux propriétés anti-taches et anti-film améliorées désirées, les poids moléculaires du polymère additif se situent de préférence dans l'intervalle de 2000 à 10.000.

La quantité de polymère ou copolymère acide polyacrylique additif nécessaire pour arriver à l'accroissement désiré de la stabilité physique et de la performance de nettoyage dépendra de facteurs tels que la quantité et la nature de l'acide gras ou son sel (lorsque présent), de la nature et quantité de l'épaississant argileux (lorsque présent), du composant actif détergent, de l'agent de blanchiment, aussi bien que des conditions attendues de stockage et d'expédition.

Généralement, toutefois, les quantités de polymère ou copolymère polyacrylique additif que l'on peut utiliser se situent dans l'intervalle d'environ 0,5 à 10% en poids, de préférence d'environ 0,80 à 8,0% en poids, et tout spécialement environ 2 à 6% en poids.

Le matériau actif détergent utile ici doit être stable en présence d'agent de blanchiment chloré, spécialement l'hypochlorite, et l'on préfère les types de tensioactifs

dispersibles dans l'eau tels que les anioniques organiques, les oxydes d'amine, oxydes de phosphine, sulfoxydes ou bétaines, les anioniques premiers cités ayant la préférence. Ils sont utilisés en quantités allant d'environ 0,1 à 5%, de préférence environ 0,3 à 2,0%. Des tensioactifs particulièrement préférés ici sont les mono- et/ou disulfates d'oxydes de mono- et/ou di-(C₈-C₁₄)alcoyldiphenyl alcalins linéaires ou ramifiés, commercialement disponibles, par exemple DOWFAX (marque commerciale) 3B-2 et DOWFAX 2A-1. En général, les sulfonates paraffiniques tendent à accroître anormalement la viscosité, provoquant ainsi de sérieux problèmes de force de cisaillement. De plus, le tensioactif devrait être compatible avec les autres ingrédients de la composition. D'autres tensioactifs appropriés comprennent les alkylsulfates, alkylsulfonates, alkylarylsulfonates primaires et les alkylsulfates secondaires. Des exemples incluent les C₁₀-C₁₈ alkylsulfates de sodium, tels que le dodecylsulfate de sodium et alcoolsulfate sodique de suif; les C₁₀-C₁₈ alcanesulfonates de sodium, tels que l'hexadecyl-1-sulfonate de sodium et les C₁₁-C₁₈ alkylbenzènesulfonates de sodium, tels que les dodecylbenzènesulfonates de sodium. On peut aussi utiliser les sels de potassium correspondants.

Comme autres tensioactifs ou détergents appropriés, les oxydes d'amine ont typiquement la structure R₂R₁NO, dans laquelle R₂ représente un groupe alkyle inférieur, par exemple méthyle, et R₁ représente un groupe alkyle à longue chaîne ayant de 8 à 22 atomes de carbone, par exemple un groupe lauryle, myristyle, palmityle ou cétyle. A la place d'un oxyde d'amine, on peut utiliser un oxyde de phosphine R₁R₂PO ou un sulfoxyde RR₁SO tensioactifs correspondants. Les tensioactifs bétainiques ont typiquement la structure R₂R₁N-R''COO-, dans laquelle chaque R représente un groupe alkylène inférieur ayant de 1 à 5 atomes de carbone. Des exemples spécifiques de ces tensioactifs sont l'oxyde de lauryldiméthylamine, l'oxyde de myristyldiméthylamine, les oxydes et sulfoxydes de phosphites correspondants, et les bétaines correspondantes, y compris l'acétate de

dodecyldiméthylammonium, le pentanoate de
tétradécyldiéthylammonium, l'hexanoate d'
hexadécyldiméthylammonium, etc. Pour la biodégradabilité, les
groupes alkyle de ces tensioactifs devraient être linéaires,
5 et ce sont ces composés qui sont préférés.

Des tensioactifs du type précédent sont bien connus de
l'art antérieur et sont décrits par exemple dans les brevets
U.S.3.985.668 et U.S.4.271.030.

Bien que tout composé chloré de blanchiment puisse être
10 utilisé dans les compositions de cette invention, tels que le
dichloroisocyanurate, la dichlorodiméthylhydantoïne, ou le TSP
chloré, on préfère un hypochlorite de métal alcalin, p.ex.
potassium, lithium, magnésium, et spécialement le sodium. La
composition devrait contenir suffisamment de composé de
15 blanchiment chloré pour fournir 0,2 à 4,0% en poids de chlore
disponible, dosé par exemple par acidification de 100 parties
de la composition avec un excès d'acide chlorhydrique. Une
solution renfermant environ 0,2 à 4,0% en poids
d'hypochlorite de sodium contient ou fournit à peu près le
20 même pourcentage de chlore disponible. On donne la
préférence à environ 0,8 à 1,6% en poids de chlore disponible.
Par exemple on peut utiliser avantageusement une solution
d'hypochlorite de sodium (NaOCl) ayant environ 11 à environ
13% de chlore disponible en des quantités d'environ 3 à 20%,
25 de préférence environ 7 à 12%.

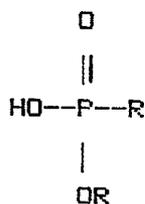
Le silicate de sodium ou de potassium, qui confère
alcalinité et protection aux surfaces dures telles que la
porcelaine fine (vernis et motif), est normalement utilisé en
quantités allant d'environ 2,5 à 20 ou 25% en poids. A des
30 pourcentages plus élevés qu'environ 10% en poids, le silicate
a aussi une action anti-taches améliorée.

Toutefois, pour les compositions de lave-vaisselle
détergentes aqueuses physiquement stables et
viscoélastiques préférées de cette invention, il est
35 essentiel d'incorporer des quantités de silicate alcalin en
excès par rapport aux quantités normalement utilisées,
spécialement plus de 25% en poids, par exemple de 28% à 40%,

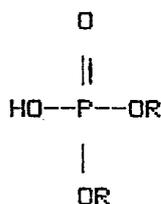
plus spécialement environ 30 à 38% en poids de la composition.

On ajoute généralement le silicate de sodium sous forme d'une solution aqueuse, avec de préférence un rapport $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ d'environ 1:2,2 à 1:2,8, par exemple 1:2,4. La plupart des composants de la composition, en particulier NaOH, l'hypochlorite de sodium et l'antimousse peuvent aussi être ajoutés sous forme d'une dispersion ou solution aqueuse.

L'inhibition des mousses est importante pour augmenter les performances du lave-vaisselle et diminuer les effets déstabilisants qui pourraient se produire en présence d'un excès de mousse dans la machine pendant l'utilisation. La mousse peut être suffisamment réduite par un choix approprié du type et/ou de la quantité de matière détergente active, le principal composant moussant. La quantité de mousse dépend aussi dans une certaine mesure de la dureté de l'eau de lavage dans la machine, ce qui fait qu'un ajustement convenable des proportions de NaTPP, qui a un effet adoucissant de l'eau, peut aider à atteindre le degré souhaité d'inhibition des mousses. Toutefois, on préfère généralement introduire un réducteur ou inhibiteur de mousse résistant à la décoloration par les agents chlorés. Particulièrement efficaces à cet égard sont les alkylesters d'acides phosphoniques de la formule suivante, lorsque l'on peut tolérer un certain pourcentage de phosphore:



et spécialement les phosphates acides d'alkyles suivants



Dans les formules ci-dessus, l'un ou les deux groupes R dans chaque type d'ester peuvent représenter indépendamment un groupe alkyle $C_{12} - C_{20}$. Les dérivés éthoxylés de chaque type d'esters, par exemple les produits de condensation d'une mole d'ester avec, par exemple de 1 à 10 moles, de préférence 2 à 6 moles, encore mieux 3 ou 4 moles, d'oxyde d'éthylène peuvent aussi être utilisés. Quelques uns des produits précédents sont disponibles dans le commerce, tels que les produits SAP de Hooker et LPKn-158 de Knapsack. On peut utiliser des mélanges des deux types, ou de tous les autres types stables aux agents de blanchiment chlorés, ou des mélanges de mono- et diesters du même type. On a une préférence spéciale pour un mélange de phosphates acides de mono- et di- $C_{16} - C_{18}$ alkyle tels que les phosphates acides de monostéaryle/distéaryle 1,2/1, et leurs condensats avec 3 à 4 moles d'oxyde d'éthylène. Dans le cas où on l'utilise, des proportions de 0,01 à 0,5% en poids, de préférence 0,02 à 0,4% en poids, en particulier environ 0,1 à 0,2% en poids, de réducteur de mousse dans la composition sont des proportions typiques, le rapport pondéral de détergent actif à l'antimousse se situant généralement entre environ 20:1 et 4:1 et de préférence entre environ 10:1 et 5:1. A ces faibles pourcentages d'agent antimousse, le pourcentage total de phosphore dans la composition sera en général et de préférence pas supérieur à 0,01% en poids du total de la composition.

Lorsque l'on désire éliminer entièrement le phosphore, n'importe quel agent antimousse siliconé compatible avec l'agent de blanchiment peut être utilisé.

Dans les compositions LADD épaissies préférées de cette invention, l'épaississement est provoqué par des argiles colloïdales inorganiques gonflant à l'eau de types smectite et/ou attapulgite. Ces matériaux peuvent généralement être utilisés en quantités d'environ 0,1 à 10, de préférence 1 à 5% en poids, pour conférer les propriétés désirées. Toutefois, en présence de stabilisants acides gras ou sels d'acides gras, on peut utiliser des quantités plus

faibles d'argiles inorganiques colloïdales des types smectite et/ou attapulгите. Par exemple des quantités d'argile dans l'intervalle d'environ 0,1 à 3%, de préférence 0,1 à 2,5%, ou encore mieux de 0,1 à 2%, sont généralement suffisantes pour réaliser les propriétés viscoélastiques désirées lorsqu'utilisées en combinaison avec l'acide gras (ou sel d'acide gras) stabilisant, et autres ingrédients spécifiés.

Les smectites comprennent la montmorillonite (bentonite), l'hectorite, l'attapulгите, la smectite, la saponite, etc. Les argiles de type montmorillonite ont la préférence et sont disponibles sous des noms commerciaux tel que Thixogel (marque commerciale) N°1 et Gelwhite (marque commerciale) GP, H etc., de Georgia Kaolin Company; et ECCAGUM (marque commerciale) GP, H etc., de Luthern Clay Products. Les argiles d'attapulгите comprennent les matériaux commercialement disponibles sous le nom commercial Attagel (marque commerciale), c'est-à-dire Attagel 40, Attagel 50 et Attagel 150 de Engelhard Minerals et Chemicals Corporation. Des mélanges de smectites et d'attapulгites dans des rapports pondéraux de 4:1 à 1:5 sont également utiles ici. Des agents épaississants ou de suspension des types précédents sont bien connus de l'art antérieur.

La stabilité physique, c'est-à-dire la résistance à la séparation de phases, à la sédimentation, etc. de ces compositions liquides aqueuses d'ADD peuvent être notablement améliorée par addition à la composition d'une quantité petite mais efficace d'un acide gras à longue chaîne ou d'un de ses sels métalliques. En fait, sous les conditions de pH alcalin préférées de la composition LADD, soit pH 10,5 à 13,5, les acides gras seront transformés en les sels de métaux alcalins correspondants.

Les acides gras à longue chaîne préférés sont les acides gras aliphatiques supérieurs ayant d'environ 8 à environ 22 atomes de carbone, de préférence d'environ 10 à 20 atomes de carbone, et de préférence encore d'environ 12 à 18 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 linéaire ou branché. On préfère les acides gras saturés à chaîne droite. Des mélanges d'acides gras peuvent être utilisés, tels que ceux dérivés de sources naturelles comme l'acide gras du suif, l'acide gras du coco, l'acide gras du soja, etc., ou de sources de synthèse que sont les procédés de fabrication industrielle.

Ainsi, des exemples d'acides gras sont, par exemple, l'acide décanoïque, l'acide dodécanoïque, l'acide palmitique, l'acide myristique, l'acide stéarique, l'acide oléique, l'acide eicosanoïque, l'acide gras du suif, l'acide gras du coco, l'acide gras du soja, des mélanges de ces acides, etc. L'acide stéarique et des acides gras mixtes ont la préférence.

Les sels métalliques des acides gras peuvent aussi être utilisés et tout métal monovalent ou polyvalent peut être utilisé. Les métaux monovalents comprennent par exemple les métaux alcalins, spécialement sodium et potassium. Les sels de sodium (savons) sont particulièrement préférés.

Les métaux polyvalents préférés sont les métaux polyvalents des groupes IIA, IIB et IIIB du Tableau Périodique des Éléments, tels que magnésium, calcium, aluminium et zinc, bien que d'autres métaux polyvalents, incluant ceux des groupes IIIA, IVA, VA, IB, IVB, VB, VIB, VIIB et VIII du Tableau Périodique peuvent aussi être utilisés. Des exemples spécifiques de tels autres métaux polyvalents sont Ti, Zr, V, Nb, Mn, Fe, Co, Ni, Cd, Sn, Sb, Bi, etc. Généralement les métaux peuvent être présents à l'état divalent à pentavalent. De préférence, les sels métalliques polyvalents sont utilisés dans leurs états d'oxydation supérieurs. Naturellement, pour les compositions LADD, aussi bien que pour toutes autres applications ou la composition selon l'invention interviendra, ou pourra intervenir, dans des articles utilisés pour la manipulation, le stockage ou la présentation d'aliments, ou qui peut être au contact ou consommée par des gens ou des animaux, le sel métallique devrait être choisi en tenant compte de la toxicité du métal. A cette fin, les sels de calcium et de magnésium bénéficient

d'une préférence toute particulière comme additifs alimentaires généralement sains.

Beaucoup de ces sels métalliques sont commercialement disponibles. Par exemple les sels d'aluminium sont disponibles sous forme triacide, p.ex. le stéarate d'aluminium comme tristéarate d'aluminium, $Al(C_{17}H_{35}COO)_3$. Les sels de monoacide, p.ex. le monostéarate d'aluminium, et les sels de diacides, p.ex. le distéarate d'aluminium, et des mélanges de deux ou trois des sels de mono-, di- et triacides peuvent être utilisés pour les métaux, p.ex. Al, à valences +3, et des mélanges des sels des mono- et diacides peuvent être utilisés pour les métaux, p.ex. Zn à valences +2. Il est hautement souhaitable que les diacides de métaux de valence +2 et les triacides de métaux de valence +3, les tétracides de métaux de valence +4 et les pentacides de métaux de valence +5, soient utilisés en quantités prédominantes.

Les sels de métaux mentionnés ci-dessus sont généralement disponibles dans le commerce, mais peuvent aisément être produits, par exemple par saponification d'un acide gras, p.ex. graisse animale, acide stéarique etc., ou l'ester gras correspondant, suivie de traitement par un hydroxyde ou un oxyde de métal polyvalent, par exemple dans le cas du sel d'aluminium, avec de l'alun, de l'alumine etc., ou par réaction d'un sel métallique soluble avec un sel d'acide gras soluble.

Les stéarate de calcium, c'est-à-dire le distéarate de calcium, le stéarate de magnésium, c'est-à-dire le distéarate de magnésium, le stéarate d'aluminium, c'est-à-dire le tristéarate d'aluminium et le stéarate de zinc, c'est-à-dire le distéarate de zinc, sont les sels d'acides gras stabilisants polyvalents préférés.

Les acides gras mixtes, tels que les acides se trouvent dans la nature, p.ex. l'acide du coprah aussi bien que les acides gras mixtes résultant de la fabrication industrielle sont également avantageusement utilisés comme source bon-marché mais valable d'acide gras à longue chaîne.

De plus les dimères ou trimères de ces acides peuvent

aussi être utilisés.

La quantité des acides gras ou des sels d'acides gras stabilisants nécessaire pour réaliser l'amélioration désirée de la stabilité physique dépendra de facteurs tels que la nature de l'acide gras (ou son sel), la nature et la quantité de l'épaississeur argileux, le composant détergent actif, les sels inorganiques, les autres ingrédients de LADD, aussi bien que les conditions de stockage et expédition.

De manière générale cependant, des quantités d'agents stabilisants sels d'acides gras polyvalents se situant dans l'intervalle d'environ 0,02 à 1%, de préférence d'environ 0,06 à 0,8%, de préférence encore d'environ 0,08 à 0,4%, offrent la stabilité à long terme et l'absence de séparation de phases durant le stockage ou pendant le transport à la fois à basses et à hautes températures comme il est souhaitable pour un produit commercialement acceptable.

Bien que ne désirant pas être lié par une quelconque théorie particulière quant au mode d'action des stabilisants acides gras (sels métalliques), on émet l'hypothèse que ces stabilisants, qui, sous des conditions alcalines, sont des sels anioniques, agissent sur la surface des particules cationiques d'argile utilisée comme épaississant, les résidus acide gras aidant à maintenir les particules d'argile en suspension. De plus, en fonction des quantités, proportions et types de stabilisants physiques et d'épaississeurs argileux, l'addition de l'acide gras (ou de son sel) non seulement augmente la stabilité physique mais aussi provoque un accroissement simultané de la viscosité apparente. Les rapports de l'acide gras (ou sel) à l'épaississant argileux se situant dans l'intervalle d'environ 0,08 à 0,4% en poids d'agent épaississant argileux sont généralement suffisants pour donner ces avantages simultanés et, par conséquent, on utilise avantageusement ces ingrédients selon ces rapports.

Généralement, l'efficacité de LADD est directement liée à (a) quantités de chlore disponible; (b) alcalinité; (c) solubilité dans le milieu de lavage; et (d) inhibition des mousses; On préfère ici que le pH de la composition LADD

soit au moins d'environ 9,5, mieux encore d'environ 10,5 à 13,5 et encore plus avantageusement d'au moins environ 11,5. Aux valeurs de pH relativement basses, le produit LADD est souvent trop visqueux, c'est-à-dire presque solide, et ainsi

5 donc pas spontanément fluide sous l'effet des forces de cisaillement créées au sein du bac de distribution dans les conditions normales de fonctionnement de la machine.

Essentiellement, la composition perd beaucoup, sinon tout, de son caractère viscoélastique. L'addition de NaOH est ainsi

10 souvent nécessaire pour accroître le pH jusqu'aux intervalles cités ci-dessus, et pour accroître les propriétés rhéologiques. La présence de carbonate est également souvent nécessaire ici, car il agit comme un tampon qui aide

15 à maintenir le pH désiré. Il faut cependant éviter le carbonate en excès, car il peut causer la formation de cristaux en aiguilles de carbonate, altérant ainsi la stabilité, la thixotropie et/ou le pouvoir détergent du produit LADD, en même temps que la distribution du produit à

20 partir, par exemple, de bouteilles tubulaires à pression. La soude caustique a en plus la fonction de neutralisation de l'ester phosphorique ou phosphonique réducteur de mousse lorsqu'il est présent. Environ 0,5 à 3% en poids de NaOH et environ 2 à 9% en poids de carbonate de sodium dans la composition LADD sont caractéristiques, bien qu'il faille

25 noter qu'une alcalinité suffisante peut souvent être fournie par le silicate de métal alcalin.

La quantité d'eau contenue dans ces compositions devrait, naturellement, ne pas être trop élevée pour créer une viscosité et une fluidité anormalement basses, ni trop

30 faible pour créer une viscosité anormalement élevée et une faible coulabilité, les propriétés viscoélastiques étant dans les deux cas diminuées ou détruites. Une telle valeur est aisément déterminée par un essai de routine dans chaque cas particulier, et se situe généralement dans un intervalle

35 allant d'environ 25 à 75% en poids, de préférence environ 55 à 65% en poids, au total, de toutes les sources. L'eau devrait être également avantageusement désionisée ou

adoucie.

D'autres ingrédients conventionnels peuvent être introduits dans ces compositions en petites quantités, généralement moins d'environ 3% en poids, comme un parfum, des agents hydrotropes, tels que des benzène-, toluène-, xylène-, et cumènesulfonates de sodium, des conservateurs, colorants et pigments, etc., tous, bien sûr, stables au décolorant chloré et à une alcalinité élevée (propriétés de tous les composants). On donne spécialement la préférence pour la coloration aux phtalocyanines chlorées et polysulfures d'aluminosilicate qui donnent respectivement des teintes verte et bleue agréables. TiO_2 peut être utilisé pour blanchir ou neutraliser les écarts de couleur. Des agents abrasifs ou de polissage devraient être évités dans les compositions LADD car ils peuvent déparer la surface de la vaisselle fine, du cristal etc.

Selon une méthode préférée pour faire ces compositions, on devrait d'abord dissoudre ou disperser tous les sels inorganiques, p.ex. carbonate (lorsqu'il est utilisé), silicate et zéolite, dans le milieu aqueux. Les composants épaississants y compris polymère à groupe carboxylique et argile (lorsque présente) sont ajoutés en dernier. L'antimousse (lorsque présent) est préliminairement introduit sous forme de dispersion aqueuse, de même que l'agent épaississant. La dispersion d'antimousse, la soude caustique (lorsque présente) et les sels inorganiques sont d'abord mélangés à températures élevées en solution aqueuse (eau désionisée) et, ensuite, refroidis, sous agitation constante. L'agent de blanchiment, le tensioactif, l'acide gras (ou son sel métallique stabilisant), le polymère et la dispersion d'épaississant à température ambiante sont ensuite ajoutés à la solution refroidie (25-35°C). Si l'on exclut le composé de blanchiment chloré, la concentration totale en sel (p.ex. le silicate de sodium et le carbonate de sodium), est généralement d'environ 20 à 50% en poids, de préférence environ 25 à 40% en poids de la composition.

Une autre méthode particulièrement préférée de mélange

des ingrédients des formulations de LADD consiste à d'abord former un mélange d'eau, antimousse, détergent, polymère à groupe carboxyle, acide gras ou sel d'acide gras et argile. Ces ingrédients sont mélangés ensemble dans des conditions de fort cisaillement, de préférence au début à température ambiante, pour former une dispersion uniforme. A cette fraction prémélangée on incorpore les ingrédients restants dans des conditions de mélange à faible cisaillement. Par exemple, la quantité requise de prémélange est introduite dans un mélangeur à faible cisaillement et on ajoute ensuite les ingrédients restants, tout en mélangeant, soit séquentiellement soit simultanément. De préférence, on ajoute les ingrédients séquentiellement, bien qu'il ne soit pas nécessaire de compléter l'addition de l'intégralité d'un ingrédient avant de commencer l'addition de l'ingrédient suivant. De plus, un ou plusieurs des ingrédients peuvent être divisés en parties et ajoutés à différents moments. De bons résultats ont été obtenus en ajoutant les ingrédients restants dans l'ordre suivant: soude, carbonate alcalin, silicate de sodium, zéolite aluminosilicate, agent de blanchiment (de préférence hypochlorite de sodium) et soude.

Les compositions ADD liquides de cette invention sont directement utilisées, de façon connue pour le lavage des assiettes, d'autres ustensiles de cuisine etc. dans un lave-vaisselle automatique pourvu d'un distributeur de détergent adapté, en bain de lavage aqueux contenant une quantité efficace de la composition.

Alors que l'invention a été particulièrement décrite par rapport à son application aux détergents liquides pour lave-vaisselle automatiques, tout homme de l'art comprendra aisément que, avec ou sans les avantages de la viscoélasticité et la stabilité physique obtenues grâce aux quantités additionnelles de silicate alcalin et à l'interaction de l'argile et de l'acide gras, les avantages de nettoyage offerts par la combinaison d'un détergent stable aux agents de blanchiment, d'un agent de blanchiment, d'adjuvant zéolite et d'un polymère à groupe carboxylique hydrosoluble résistant aux

agents de blanchiment font que les compositions de cette invention sont utiles comme type général de composition nettoyante liquide pour vaisselle, verrerie, coutellerie, pots, casseroles etc.

La performance détergente de la composition de l'invention, en termes d'élimination d'un large spectre de taches de nourriture, est comparable ou légèrement supérieure à celle de détergents à base d'un polyphosphate alcalin similaire, p.ex. le tripolyphosphate de sodium. Par exemple, dans des tests de nettoyage sur divers résidus alimentaires, certains d'entre eux étant même cuits sur les parois, y compris oeuf, beurre d'arachides, thé, café, lait, chocolat au lait, jus de tomates, riz, mélange riz/fromage, sauce blanche, farine d'avoine et épinards, la composition LADD de l'invention a réalisé un nettoyage légèrement meilleur ou le même nettoyage dans 14 à 16 cas de taches alimentaires sur différents substrats (verres, tasses, couteaux, plats, pots) et un nettoyage seulement à peine plus mauvais pour le chocolat au lait et le riz cuit sur les récipients.

De plus, comme on va le montrer dans l'exemple qui suit, les compositions de cette invention sont généralement supérieures aux compositions à base de phosphate similaires en ce qui concerne la formation de taches et de films.

L'invention peut être mise en pratique de différentes façons et on a décrit un certain nombre de modes de réalisation spécifiques pour illustrer l'invention dans l'exemple suivant.

Toutes les quantités et proportions auxquelles il y est fait allusion sont en poids de la composition, sauf indication contraire.

Exemple

Les deux compositions suivantes sont préparées de manière à comparer les propriétés de la composition selon l'invention avec une composition similaire à base de phosphate.

		26	
<u>Composant</u>		Invention	Comparaison
		<u>Lot N°1</u>	<u>Lot N°2</u>
	Eau désionisée	16,44	30,44
	Acide stéarique	0,10	0,10
5	Argile smectite (Van Gel ES)	1,50	1,50
	Silicate de sodium (solution à 47,5% de $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$, rapport 1:2,4)	35,00	25,00
10	Tripolyphosphate de sodium (substantiel- lement anhydre, soit env.3% d'humidité)	----	12,00
15	Tripolyphosphate de sodium, hexahydrate	----	12,00
	Aluminosilicate zéolite	24,00	----
	Carbonate Na_2 anhydre	6,00	6,00
	Hypochlorite de sodium (1% chlore disponible)	9,00	9,00
20	Tensioactif (Dowfax 3B-2, solution aqueuse à 45% de mono- et dodé- cyldisulfonate de Na)	0,80	0,80
25	Agent antimousse Knapsack LPKn 158, mélange de mono- et distéaryl(C_{16} - C_{18}) alkylesters d'acide phosphorique, rapport molaire env.1:1,3)	0,16	0,16
30	Solution soude caustique (NaOH 50%)	3,00	3,00
	Polyacrylate de Na (PM=4.500)(Solut.45%)	4,00	---
35		-----	-----
		100,00	100,00

Chacune des formulations des lots 1 et 2 est testée

pour comparer leur performance au nettoyage (formation de taches et films sur la verrerie) en utilisant un lave-vaisselle Kenmore avec 100 grammes de verrerie et une eau de robinet à une température de 55°C et une dureté de 120 ppm. La procédure du test est décrite dans ASTM D3566-79, 5 sauf que l'on n'utilise que quatre cycles de nettoyage. Formations de films et de taches sont évaluées selon les échelles suivantes:

10 Echelle d'évaluation des films

1. Très bien, pas de film apparent
2. Léger film, devenant apparent
3. Film apparent, s'accroissant
4. Accroissement continu d'un film important
- 15 5. Le film devient excessif
6. Film important, formation excessive
7. Accroissement continu d'un film excessif.

Echelle d'évaluation des taches

- 20 A. Très bien, pas de taches
- B. Très peu de taches apparentes
- C. Taches distinctes
- D. Couverture importante environ 50%.

25 Les résultats sont présentés ci-dessous:

Evaluation de la performance

<u>Cycle N°</u>	<u>Taches</u>		<u>Films</u>	
	<u>Lot 1</u>	<u>Lot 2</u>	<u>Lot 1</u>	<u>Lot 2</u>
30 1	A,B	B	1,2	1,2
2	A,B	B	1,2	1,2
3	A,B-B	B-C	1,2	1,2
4	B	B-C	2	2

35 Des résultats semblables à ceux décrits ci-dessus seront obtenus si le polyacrylate est remplacé par un copolymère acide méthacrylique/anhydride maléique, p.ex. le Sokolan CP5.

REVENDICATIONS

1. Composition détergente liquide aqueuse contenant peu ou pas de phosphore et constituée d'eau, de détergent organique dispersible dans l'eau et stable aux agents de blanchiment chloré, de silicate de métal alcalin, d'agent de blanchiment chloré et
5 d'adjuvant de détergence, dans laquelle ledit adjuvant de détergence comprend un mélange de zéolite aluminosilicate et un polymère à groupe carboxylique hydro-soluble, stable aux agents de blanchiment.

10 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère stable aux agents de blanchiment est un acide polyacrylique ou un polymère de polyacrylate et a un poids moléculaire dans l'intervalle d'environ 1000 à environ 25000.

15 3. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que le polymère stable aux agents de blanchiment a un poids moléculaire d'environ 2000 à environ 10000.

20 4. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'adjuvant détergent renferme d'environ 5 à environ 35% en poids de zéolite aluminosilicate et d'environ 0,5 à 10% en poids de polymère stable aux agents de blanchiment.

25 5. Composition selon la revendication 1, comprenant en plus un épaississant argileux inorganique formant colloïde.

6. Composition selon la revendication 5, comprenant en outre un acide carboxylique aliphatique en C_8 à C_{22} ou un sel de celui-ci.

30 7. Composition selon la revendication 1, comprenant en plus un réducteur de mousse stable aux agents de blanchiment.

8. Composition selon la revendication 7, caractérisée en ce que le réducteur de mousse est constitué d'un phosphate acide d'alkyle ou d'un ester

d'acide alkylphosphonique contenant un ou deux groupes alkyle en $C_{12}-C_{20}$, ou un mélange de ceux-ci.

9. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle est exempte de phosphore.

5 10. Composition selon la revendication 9, comprenant en outre un réducteur de mousse silicone.

10 11. Composition détergente épaissie aqueuse pour lave-vaisselle automatique ne contenant pas plus d'environ 0,01 en poids de phosphore, et renfermant approximativement en poids,

(a) 5 à 35% de zéolite aluminosilicate;

(b) plus de 25% de silicate de sodium;

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

15 (d) 0,1 à 5% de matière active détergent organique dispersible dans l'eau et stable aux agents de blanchiment;

(e) 0 à 5% de réducteur de mousse stable aux agents de blanchiment;

20 (f) un composé chloré agent de blanchiment en quantité suffisante pour produire environ 0,2 à 4% de chlore disponible;

(g) 0 à 3% d'un épaississant argileux inorganique formant colloïde;

25 (h) 0 à 0,5% d'un acide gras aliphatique ayant de 8 à 22 atomes de carbone, de ses dimères, de ses trimères, ou de ses sels métalliques;

(i) 0 à 8% d'hydroxyde de sodium;

30 (j) 0,5 à 10% de polymère à groupe carboxylique hydrosoluble et stable aux agents de blanchiment ; et

(k) de l'eau;

ladite composition ayant un pH d'au moins 9,5.

12. Composition selon la revendication 11, caractérisée en ce que le polymère stable au décolo-

rant est l'acide polyacrylique ou un polyacrylate et a un poids moléculaire d'environ 1000 à 25000.

13. Composition selon la revendication 12, caractérisée en ce que le polymère stable aux agents de blanchiment a un poids moléculaire d'environ 2000 à environ 10000.

14. Composition selon la revendication 11, comprenant 0,03 à 0,5 dudit acide gras aliphatique ou de son sel (h) et 0,1 à 3% dudit épaississant argileux (g).

15. Composition selon la revendication 14, caractérisée en ce que l'acide gras est l'acide stéarique ou un sel de cet acide et l'argile est une smectite ou une attapulгите.

16. Composition selon la revendication 11, caractérisée en ce que le composé chloré agent de blanchiment (f) est l'hypochlorite de sodium.

17. Composition selon la revendication 11, caractérisée en ce qu'elle renferme au moins environ 0,1% en poids du réducteur de mousse (e).

18. Composition selon la revendication 17, caractérisée en ce que le réducteur de mousse est un phosphate acide d'alkyle ou un ester d'acide alkylphosphonique contenant un ou deux groupes alkyle en $C_{12}-C_{20}$, ou leurs mélanges.

19. Composition selon la revendication 11, ayant un pH d'environ 10,5 à environ 13,5.

20. Méthode de nettoyage de vaisselle sale dans un lave-vaisselle automatique qui consiste à mettre en contact, dans un lave-vaisselle automatique, la vaisselle sale avec un bain de lavage aqueux renfermant en dispersion une quantité efficace de la composition selon la revendication 11.