

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 616 156

②1 N° d'enregistrement national :

88 07439

⑤1 Int Cl⁴ : C 11 D 3/60, 17/06 // (C 11 D 3/60, 1:66, 3:06)
(C 11 D 3:08).

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 3 juin 1988.

③0 Priorité : US, 5 juin 1987, n° 058,297.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPi « Brevets » n° 49 du 9 décembre 1988.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

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

⑦2 Inventeur(s) : Ahmed Fahim Uddin ; Charles Edward
Buck ; Michael Armand Camara ; James Frank Jr Cush ;
James A. Kaeser.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Lavoix.

⑤4 Composition détergente en poudre comprenant un silicate pour le lavage automatique de la vaisselle, son procédé de fabrication et son procédé d'utilisation.

⑤7 L'invention concerne une composition détergente en
poudre, à écoulement libre, pour le lavage automatique de la
vaisselle.

La composition comprend des perles de base séchées par
atomisation constituées d'un polyphosphate minéral hydrosol-
uble et d'une proportion mineure d'un polymère hydrosoluble,
un surfactif non ionique absorbé sur ces perles de base, et un
silicate alcalin hydrosoluble en poudre mélangé à ces perles de
base. La composition contient avantageusement un agent de
blanchiment en poudre au chlore ou à l'oxygène qui est
mélangé aux perles de base à côté du silicate alcalin. L'inven-
tion vise également un procédé pour fabriquer cette composi-
tion et son procédé d'utilisation pour le nettoyage de la
vaisselle en machine automatique.

Domaine d'application : produits détergents.

La présente invention concerne une poudre détergente améliorée pour le lavage automatique de la vaisselle, dont la solubilité, l'aptitude au versement et les caractéristiques intéressant la manipulation et l'entreposage sont supérieures, et des procédés pour fabriquer et utiliser cette poudre détergente.

En général, les poudres détergentes pour lavage automatique de la vaisselle contiennent un sel adjuvant de détergence hydrosoluble, un silicate hydrosoluble, un agent de blanchiment, de préférence un agent de blanchiment hydrosoluble au chlore, et un détergent hydrosoluble qui est généralement un surfactif organique non ionique peu moussant. Pour que le pouvoir nettoyant et les effets anti-corrosion soient meilleurs, les compositions sont généralement formulées avec des sels alcalins (c'est-à-dire de sodium et de potassium). Dans le milieu normal existant dans la machine à laver la vaisselle, les compositions pour lavage automatique de la vaisselle donnent généralement un pH situé dans l'intervalle d'environ 9,0 à 12,0 et, plus généralement, d'environ 9,5 à 11,5. Les sels adjuvants de détergence alcalins qui ont été utilisés sont aussi bien du type minéral (par exemple pyrophosphates, carbonates, silicates, etc.) que du type organique, comme par exemple des aminocarboxylates tels que le nitrilotriacétate

trisodique, l'éthylène-diamine-tétra-acétate tétrasodique, le citrate de sodium, l'itaconate de sodium, le polymaléate de sodium, des interpolymaléates de sodium tels que des interpolymères maléiques-acryliques (ou
05 vinyliques), l'oxydisuccinate de sodium, etc.

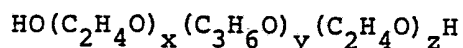
L'adjuvant de détergence agit généralement de manière à accroître l'action nettoyante de la composition en apportant de l'alcalinité et également en éliminant (c'est-à-dire en "séquestrant") les ions qui
10 affectent l'action et l'efficacité du détergent organique.

Les silicates qui ont été utilisés sont ceux dans lesquels le rapport $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ se situe entre 2:1 et 1:4 et, le plus souvent, entre environ 1:1 et environ 1:3,4, des rapports typiques étant de 1:1, 1:2 et
15 1:2,4.

L'agent de blanchiment utilisé est généralement un agent cédant du chlore et il a été utilisé en diverses proportions, mais en général de manière à
20 donner des taux de chlore actif d'environ 0,3 % à environ 10 % et, plus souvent, des taux d'environ 1 % à 5 %. Des exemples typiques d'agents de blanchiment sont de type minéral tels que l'hypochlorite de sodium, de lithium ou de calcium et le phosphate trisodique chloré, ainsi que de type organique tels que les
25 acides di- et tri-chlorocyanuriques et leurs sels de métaux alcalins (par exemple de sodium et potassium), la N-chloracétyl-urée, la 1,3-dichloro-5,5-diméthylhydantoïne, etc.

Les détergents non ioniques d'usage courant ont consisté en l'un quelconque des fragments hydrophobes classiques (par exemple alcools en C_8 à C_{20} ,
30 phénols, amides, acides, etc.) ayant réagi avec l'oxyde d'éthylène (ou des mélanges de celui-ci avec d'autres agents oxyalkylants tels que l'oxyde de propylène-

ne ou l'oxyde de butylène). Des détergents non ioniques typiques utilisés étaient le n-dodécanol ayant réagi avec 10 moles d'oxyde d'éthylène ; un mélange alcool tétradécylique-alcool hexadécylique (rapport en poids 1:1) ayant réagi avec 5, 10, 15 ou 20 moles d'oxyde d'éthylène ; des polyoxypropylènes condensés (c'est-à-dire terminés) par des groupes oxyéthylène et répondant à la formule générale :



10

où $y = 5$ à 100 et typiquement 10 ou 15, et x et z peuvent avoir une valeur d'environ 5 à plusieurs centaines, par exemple 10, 20, 40, 50, etc. Parmi les détergents non ioniques de ce dernier type, on peut citer ceux dans lesquels le composant oxyéthylène constitue environ 15 à 90 %, sur base pondérale, du détergent non ionique. Des types de détergents non ioniques qui sont présentés comme étant généralement utiles dans les compositions pour lavage automatique de la vaisselle peuvent être trouvés dans les brevets des E. U. A. N° 3 314 891, 3 359 207, 2 677 700, 2 979 528, 3 036 118, 3 382 176, 4 115 308 et 4 411 810. Il a été reconnu et généralement décrit que les surfactifs non ioniques, même s'ils constituent une classe préférée de détergents en raison de leurs caractéristiques de faible moussage, ne sont généralement pas considérés comme des détergents "stables vis-à-vis de l'agent de blanchiment" et dans les cas où ce dernier est important, l'emploi de surfactifs anioniques, bien qu'ils moussent davantage, a été mentionné. Des exemples illustratifs et une étude de ce problème peuvent être trouvés dans les brevets des E. U. A. N° 4 116 849, 5 005 027 et 4 235 732.

Les détergents pour lavage automatique de la vaisselle se présentent sous deux formes de base, à savoir sous forme de poudres et sous forme de "liquides"

35

(ou semi-liquides ou pâtes). Les poudres représentent la "première génération". Elles sont simples à formuler, faciles à distribuer par des machines ayant été essentiellement conçues pour employer des poudres et non des liquides ; et du fait que les "substances actives" de la formulation sont présentes à l'état solide (et généralement les composants constituent des particules séparées et discrètes), il y a un minimum d'interaction entre les ingrédients de la composition.

Les "liquides", appelés en ce domaine des produits de la "seconde génération", sont par contre plus commodes à distribuer à partir de l'emballage ; ils sont également généralement plus solubles dans l'eau et ont ainsi moins tendances à rester et/ou à laisser des résidus dans le compartiment distributeur de la machine. La séparation de phases aboutissant à une diminution de l'homogénéité et l'exacerbation de l'interaction des composés sont parmi quelques-uns des points négatifs du système liquide. Certains des brevets des E. U. A. mentionnés précédemment ont particulièrement trait aux systèmes "liquides".

La présente invention concerne un détergent amélioré sous forme de poudre pour le lavage automatique de la vaisselle, qui est très efficace, présente une stabilité supérieure, est homogène et stable contre la séparation des phases, et malgré sa caractéristique de poudre, offre un grand nombre des avantages des systèmes liquides, c'est-à-dire l'aptitude à la distribution, l'aptitude au versement et la solubilité, sans cependant susciter les problèmes et inconvénients souvent associés à l'emploi de compositions liquides pour le lavage automatique de la vaisselle.

Les compositions de la présente invention comprennent un sel adjuvant de détergence, généralement un sel adjuvant de détergence alcalin, un silica-

te de métal alcalin, un surfactif non ionique et, à titre d'ingrédient facultatif préféré, un agent de blanchiment. Le produit est caractérisé par une perle de base de sel adjuvant de détergence sur laquelle est
05 absorbé le surfactif non ionique, ladite perle étant mélangée au silicate et à l'agent de blanchiment (si on l'utilise). Lorsqu'on utilise d'autres matières facultatives, elles sont également et commodément mélangées après-coup avec les perles de base. Ces matiè-
10 res peuvent être des sels alcalins comprenant des sels adjuvants de détergence, des anti-oxydants, des colorants, des pigments, des parfums, des agents anti-mousse, des charges, des agents séquestrants, des agents de mise en suspension des salissures, des
15 agents améliorant l'essorage, etc.

La présente invention concerne une composition détergente améliorée et supérieure, sous forme de poudre, pour le lavage automatique de la vaisselle, qui s'écoule librement, ne se prend pas en masse, est
20 homogène, très soluble et ne contient que très peu sinon pas du tout de matières insolubles et formant un résidu lors de l'emploi, ainsi que des procédés de fabrication et d'utilisation de telles compositions.

Les remarquables compositions pour le lavage automatique de la vaisselle qui sont fournies sont des poudres et comprennent une matière de base sur laquelle est absorbé ou "chargé" un détergent, et en mélange avec la matière de base, un silicate alcalin et tous les autres composants éventuels souhaités. Un agent de
25 blanchiment et des composés à réaction alcaline tels que les carbonates, bicarbonates, borates, hydroxydes, etc., de métaux alcalins sont d'un intérêt particulier.

La matière de base qui est le support du surfactif est une composition phosphatée séchée par atomi-
35 sation qui contient également une petite quantité d'une

substance polymère.

La base séchée par atomisation est généralement caractérisée comme étant une "perle de base" bien qu'elle puisse ne pas être nécessairement une perle au sens géométrique usuel. La matière de base absorbante est constituée d'une portion dominante de sels minéraux et généralement, et de préférence, d'un phosphate. Des phosphates appropriés comprennent le phosphate trisodique, le tripolyphosphate de sodium, le phosphate monosodique, le pyrophosphate disodique, le pyrophosphate tétrasodique, l'hexamétaphosphate de sodium, etc. Les sels de potassium correspondants, ainsi que des mélanges de sels de sodium et de potassium, sont également utiles. Il peut être souhaitable d'ajouter d'autres sels au phosphate, par exemple des carbonates, bicarbonates, borates et silicates de métaux alcalins. Des sels minéraux de métaux alcalino-terreux (par exemple de calcium, magnésium, etc.) autres que des phosphates peuvent être utilisés si cela est souhaité et/ou indiqué. En général, la "perle" de base est préparée en séchant par atomisation une suspension de la composition contenant les phosphates. Le traitement des suspensions et leur séchage par atomisation pour former des perles de base sont décrits dans le brevet des E. U. A. N° 4 414 129.

La matière de base comprend généralement environ 50 à 95 % de polyphosphate de métal alcalin. A l'état anhydre, la base peut comprendre environ 50 % à 99 % de sels minéraux dont fait partie, là encore, de préférence, un polyphosphate de métal alcalin. Des quantités mineures d'humidité sont presque inévitablement présentes et la teneur en eau peut varier de quelques pour cent ou moins (par exemple 0,5 %, 1 %, 2 %, 3 %) à 20 % et plus, mais plus généralement d'environ 5 % à 15 %, étant par exemple de 6 %, 8 %, 10 % ou 12 %.

D'autres sels alcalins, en particulier le carbonate de sodium, le tétraborate de sodium et le silicate de sodium, peuvent être mélangés avec le phosphate dans le mélangeur avant le séchage par atomisation. En général, ces matières sont employées en des proportions non dominantes, en général de très petites proportions, par exemple de 1 %, 2 % ou 5 %, ou jusqu'à de plus grandes proportions, typiquement de 10 %, 15 %, 20 %, 30 %, 35 % ou 40 %. Lorsqu'un silicate est utilisé dans le mélange du mélangeur, il s'agit habituellement d'un silicate de moindre alcalinité, par exemple dont le rapport $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ est d'environ 1:1,6 à 1:3,4, typiquement de 1:2,4.

Un second composant essentiel de la perle de base est une matière polymère hydrosoluble telle qu'un polyacrylate de sodium qui est le sel polymère le plus apprécié. On peut utiliser d'autres polymères hydrosolubles (ou tout au moins solubles sous une telle forme saline) comme des poly(hydroxy)acrylates, des copolymères et interpolymères d'acide acrylique avec d'autres monomères copolymérisables (habituellement éthyléniquement insaturés en α, β) tels que la vinylpyrrolidone, l'acétate de vinyle, un acétate de polyvinyle hydrolysé (75-95 % d'alcool polyvinylique), l'acrylamide, l'éther de méthyle et de vinyle, etc. D'autres polymères comprennent les formes hydrosolubles de l'amidon et de la cellulose, et notamment des dérivés tels que la carboxyméthylcellulose sodique et autres. Des protéines naturelles sont également utiles, des exemples en sont la gélatine et autres. D'une façon générale, les matières utiles sont caractérisées par l'hydrosolubilité et la compatibilité de façon à former un support de base convenant pour absorber le détergent en des taux de 1 à environ 10 % et, si cela est désiré, en des taux allant jusqu'à 25-35 %. Ces

polymères sont utiles en des proportions d'environ 0,5 % à environ 10 %, et de préférence d'environ 1 % à 8 %. Des proportions typiques d'emploi sont de 1,5 %, 2 %, 2,5 %, 3 % et 4 %, notamment pour un polyacrylate de sodium. Le poids moléculaire des polymères synthétiques peut s'échelonner de plusieurs centaines à plusieurs millions, en étant par exemple de 600, 1200, 2000, 5000, 150 000, 500 000, 1 000 000, 5 000 000, etc.

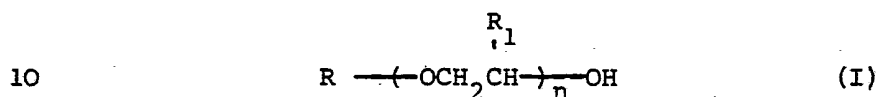
Une fois que la perle de base a été préparée, on l'utilise comme absorbant ou support pour le détergent. Ce dernier consiste de préférence en surfactifs non ioniques qui, sous forme liquide, sont pulvérisés sur les perles de base. Les substances détergentes non ioniques les plus avantageuses sont généralement de consistance pâteuse à cireuse à la température ambiante ou sont tout au moins pulvérisables sous forme d'un liquide à des températures un peu plus élevées, par exemple de 30°C, 40°C, 60°C, 80°C ou 100°C.

Les substances détergentes non ioniques sont n'importe lesquels des composés de la classe des surfactifs non ioniques et comprennent généralement les dérivés oxyalkylés (de préférence oxyéthylés, ou à la fois oxypropylés et oxyéthylés) de fragments hydrophobes de base comptant environ 8 à 30 atomes de carbone provenant de types fonctionnels tels que les alcools, thioalcools, esters, acides et amides. Les composés préférés sont les alcools aliphatiques en C₁₀-C₁₈ oxyéthylés et à la fois oxypropylés et oxyéthylés.

Les détergents non ioniques sont les types préférés en raison de leurs caractéristiques physiques ; ils sont en effet liquéfiables et pulvérisables ainsi que peu moussants, l'une des principales caractéristiques d'un détergent qui affecte défavorablement le pouvoir nettoyant d'une composition pour lavage de la vaisselle étant un degré élevé de moussage. Ceci est

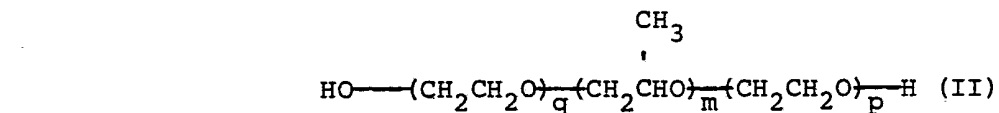
principalement dû au fait que l'action nettoyante est proportionnelle à la force des jets d'eau frappant les plats et autres, et de hauts niveaux de mousse et une mousse dense ou épaisse réduisent cette force et par conséquent l'action nettoyante.

Une formule générale pour les surfactifs non ioniques préférés est :



dans laquelle R est l'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁₀-C₁₈ et de préférence un groupe alkyle linéaire, R₁ est l'hydrogène ou le groupe méthyle, et n est un nombre entier de 20 à 150, de préférence de 5 à 50 et mieux encore de 5 à 20. Lorsque R est l'hydrogène, les groupes oxyalkyle sont des groupes oxypropyle formant une charpente hydrophobe portant des groupes terminaux oxyéthyle, ou oxyéthyle et oxypropyle.

Les composés où R est l'hydrogène répondent généralement à la formule suivante :



dans laquelle m peut s'échelonner de 3 à 50 ou plus, et p et q peuvent s'échelonner de la même façon que n dans la formule I.

Des composés représentatifs comprennent les suivants :

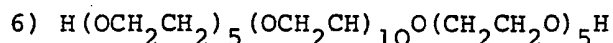
- 1) n-tridécanol + 7OE (OE = oxyde d'éthylène)
- 2) alcool n-tétradécylique + 8 OE ;
- 3) alcool n-hexadécylique + 8 OE ;
- 4) un alcool linéaire en C₁₂-C₁₄ contenant 55 % de groupes oxyalkyle dont 42 % sont des grou-

10

pes éthoxy et 58 % des groupes propoxy, en répartition statistique ;

5) un alcool alkylique linéaire en C_{18} contenant 57 % d'oxyde d'éthylène ; et

05



Des chaînes carbonées de diverses longueurs
10 sont souvent, et typiquement, employées en mélange car il est souvent très facile d'obtenir de tels mélanges à partir de sources synthétiques aussi bien que de sources naturelles.

La proportion de surfactif non ionique peut
15 se situer de quelques pour cent jusqu'à 35 à 40 % en poids sur base pondérale. Il est préférable d'en utiliser au moins environ 3 à 4 %. Des proportions typiques sont de 4 %, 6 % et 8 %, et dans certaines formes de réalisation 20 %, 25 % et 30 %. Lorsqu'une forte
20 charge de surfactif non ionique est désirée, il est alors préférable qu'une certaine partie du polyphosphate minéral de la formule soit ajouté après-coup sous forme anhydre (ou à très faible taux d'humidité, par exemple de 1 %, 2 % ou 3 %).

25 En général, bien que d'autres matières minérales alcalines puissent être utilisées dans la préparation des perles de base servant de support au surfactif non ionique, il est ordinairement moins avantageux d'utiliser un silicate en remplacement d'une majeure partie au moins du polymère et même en remplacement d'une partie seulement mineure des matières polymères, et le silicate, si l'on en utilise dans la présente invention pour son alcalinité et ses effets anticorrosion avantageux, est au mieux utilisé sous forme
30 d'un composant ajouté après-coup.
35

Les silicates qui sont utilisés dans les compositions de la présente invention, et notamment ceux qui sont ajoutés après-coup sous forme de poudres, consistent en n'importe lesquels des silicates alcalins disponibles dans le commerce sous forme de poudres, dans lesquels le rapport molaire de Na_2O à SiO_2 est compris entre 2:1 et 1:4 et de préférence entre 1:1 et 1:3,5. Des silicates typiques, et qui sont les plus appréciés, sont les silicates de sodium et de potassium dont le rapport molaire de Na_2O à SiO_2 est compris entre 1:1 et 1:2,5, et en particulier les métasilicates (rapport 1:1).

La forme physique du silicate particulière peut être quelconque, quant à la densité et la porosité, la grosseur et la forme des particules. Ainsi, les densités apparentes peuvent être comprises entre 0,3 et 1,5, et de préférence entre 0,4 ou 0,5 et 0,7, 0,8, 0,9 ou 1,0.

Des grosseurs typiques de particules pour les silicates ajoutés après-coups peuvent être de 0,250, 0,297, 0,42, 0,59 ou 0,84 mm. Un produit disponible dans le commerce qui est très utile comporte 80 à 85 % de particules ou davantage dont la grosseur est comprise entre 0,250 et 0,42 mm. De même, un produit très bien adapté comporte 84 % de particules de grosseur comprise entre 0,210 et 0,68 mm.

Une caractéristique particulière supplémentaire et particulièrement remarquable des compositions de la présente invention sous un de leurs aspects est leur densité apparente relativement basse comparative-ment aux produits commerciaux courants. Ainsi, par exemple, alors que des produits commerciaux peuvent avoir des densités de l'ordre de 0,8, ceux de la présente invention peuvent être fabriqués de façon à avoir une densité 20 à 50 % moindre.

Les silicates utilisés peuvent être sous forme de perles, creuses ou autres, de poudre finement divisée, ou de particules régulières ou irrégulières diversement conformées. Des silicates particulièrement
05 préférés sont disponibles sous les désignations Metso-beads de PQ Corporation et Britesil LD24. On peut évidemment utiliser également des mélanges de n'importe lesquels des précédents.

Le silicate peut être employé en des proportions allant de quelques pour cent jusqu'à une proportion importante et presque majeure, par exemple de 2 %, 3 % ou 5 % à 10 %, 15 %, 20 % ou 40 %. Des intervalles particulièrement préférés sont de 5 % à 25 % et de 5 % à 15 %.

15 L'agent de blanchiment facultatif, qui est cependant hautement souhaitable et préféré, peut être l'un quelconque de ceux qui sont classiquement utilisés dans les compositions pour le lavage de la vaisselle. Les agents de blanchiment au chlore, mentionnés plus
20 haut, peuvent être utilisés dans la présente invention. On peut en employer des proportions similaires, par exemple de 0,3 % à environ 10 %, de préférence de 1 % à 5 % (en poids). A la place des agents de blanchiment cédant du chlore (par exemple comportant l'ion OCl^-), on
25 peut utiliser des agents de blanchiment à l'oxygène tels que le perborate de sodium monohydraté, le perborate de sodium tétrahydraté, le persulfate de sodium, le percarbonate de sodium, etc. Les taux d'agent de blanchiment à l'oxygène peuvent se situer d'environ 2 % à 40 % ou
30 50 %, et de préférence d'environ 5 % à 30 %.

De nombreux autres additifs peuvent être ajoutés aux présentes compositions sans affecter défavorablement leur utilité et leurs performances. Par exemple, on peut utiliser des bactéricides, des enzymes, des agents contre la formation de taches, des
35

agents de stratification, des agents inhibant l'altération des vernis (par exemple l'anhydride borique), en des proportions allant d'aussi peu que 0,01 % jusqu'à 10 %, 15 % ou plus.

05 Les exemples non limitatifs suivants illustrent la présente invention. Les parties, lorsqu'il en est mentionné, sont en poids, sauf indication contraire.

EXEMPLE 1

10 On prépare une suspension aqueuse de tripolyphosphate de sodium (TPP) anhydre en poudre, d'eau et de polyacrylate de sodium en poudre, à une teneur en matières solides de 45 %, et on la travaille et la sèche par atomisation comme dans l'Exemple 1 du brevet
15 des E. U. A. N° 4 414 129. Le TPP constitue 89,55 % et le polyacrylate 2,45 % du produit séché par atomisation, les 8 % restants étant de l'humidité contenue dans la perle. La perle a une densité de 0,5 et sa résistance mécanique est considérable.

20 On introduit les perles ainsi produites dans un tambour rotatif et leur applique après-coup une pulvérisation d'un surfactif non ionique (liquéfié) à une température de 49°C jusqu'à ce que 6 % en poids du surfactif non ionique aient été "chargés" sur les perles
25 de support. Le surfactif non ionique est un alcool linéaire en C₁₂-C₁₄ contenant environ 55 % de groupes oxyéthyle et oxyéthyle en distribution statistique (42 % en poids de groupes oxyéthyle contre 58 % en poids de groupes oxypropyle). Ces groupes sont intro-
30 duits dans l'alcool en utilisant un courant de mélange oxyde d'éthylène-oxyde de propylène. Au moment de la pulvérisation, les perles sont à une température d'environ 38 à 41°C. On mélange ensuite à sec 680 g des perles "chargées" avec 125 g de métasilicate de sodium
35 en poudre (Metsobeads de PQ Corporation), 102 grammes

de carbonate de sodium anhydre et 33 g de dichloro-isocyanurate de sodium dihydraté.

A l'emploi dans un lave-vaisselle automatique, on utilise 37 g de la composition ci-dessus (au lieu de 50 g d'une poudre "A" du commerce pour lave-vaisselle automatique). On obtient un excellent nettoyage. Les performances, quant à la formation de taches et de voile, sont meilleures que celles du produit "A" du commerce, qui est une poudre correspondant à l'état actuel de la technique.

EXEMPLE II

On répète l'Exemple I, à la différence que l'on charge les perles avec 25 % en poids du surfactif non ionique et que l'on modifie quelque peu la composition pour qu'elle contienne les composants suivants en les proportions indiquées :

	<u>% en poids</u>
Perles de base de l'Exemple 1	60,0
Métasilicate de sodium*	12,0
Carbonate de sodium de l'Exemple 1	10,0
Surfactif non ionique de l'Exemple 1	15,0
Agent de blanchiment au chlore de l'Exemple 1	<u>3,0</u>
	100,0 %

* Le métasilicate utilisé ici est un produit à forte densité apparente (0,8).

EXEMPLE III

On répète l'Exemple II, à la différence que la proportion de perles de base n'est que de 50 % (et, donc, celle du surfactif non ionique n'est que de 12,5 %). Le "vide" de 12,5 % crée dans la formule est comblé par du tripolyphosphate de sodium (anhydre) que l'on ajoute et mélange après-coup dans la composition

15

avec le métasilicate, le carbonate et l'agent de blanchiment.

EXEMPLE IV

05 On répète les exemples précédents, en utilisant comme surfactif non ionique, dans chaque cas, les composés suivants :

- (a) alcool linéaire en C_{18} contenant 57 % d'oxyde d'éthylène condensé ;
- (b) détergent polymère Olin SLF-18 ; et
- 10 (c) alcool n-tétradécylique + 8 moles d'oxyde d'éthylène.

Dans la préparation des compositions de la présente invention, on peut utiliser un équipement classique. Des exemples en sont un mélangeur à double
15 enveloppe de Patterson-Kelly pour une opération discontinue et un mélangeur "Zig-Zag" de Patterson-Kelly pour une opération continue.

Les conditions de séchage par atomisation et les paramètres opératoires pour la production des
20 perles de base sont intégralement décrits dans le brevet des E. U. A. N° 4 414 129.

REVENDICATIONS

1. Composition détergente en poudre s'écoulant librement pour le lavage automatique de la vaisselle, comprenant une base de polyphosphate minéral hydrosoluble, un surfactif non ionique supporté par ladite base et, en mélange avec celle-ci, un silicate alcalin hydrosoluble en poudre.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisé en ce que la base de polyphosphate est un produit en perles séché par atomisation, et en ce qu'elle comprend environ 50 à 95 % en poids de la base, environ 2 % à 40 % en poids du surfactif non ionique et environ 2 % à 40 % du silicate.

3. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que le polyphosphate est le triphosphate de sodium, le surfactif non ionique est un alcool linéaire en C_{10} - C_{18} contenant au moins 5 moles d'oxyde d'éthylène condensé et le silicate est le métasilicate de sodium.

4. Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce que la base de polyphosphate renferme un polymère hydrosoluble.

5. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que le polymère hydrosoluble est un polyacrylate et constitue 0,5 % à 10 % en poids de la composition.

6. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce qu'elle comprend un agent de blanchiment.

7. Composition selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'agent de blanchiment est un chloro-isocyanurate ou un hypochlorite de métal alcalin ou de calcium.

8. Composition selon la revendication 7, caractérisée en ce qu'elle comprend des sels alcalins

en poudre autres qu'un polyphosphate.

9. Procédé pour fabriquer une composition à écoulement libre pour le lavage automatique de la vaisselle, consistant à préparer une suspension aqueuse
05 d'un phosphate minéral hydrosoluble et d'une proportion mineure d'un polymère, à sécher la suspension par atomisation pour former des perles essentiellement creuses, à faire absorber sur les perles de 2 % à 40 % en poids, par rapport au poids des perles, d'un surfactif
10 non ionique, dont le point de fusion est inférieur à 150°C environ en pulvérisant sur les perles ledit surfactif non ionique à l'état liquéfié, et ensuite à mélanger à sec lesdites perles avec du silicate de sodium en poudre.

15 10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'un agent de blanchiment en poudre cédant du chlore est mélangé à sec en même temps que le silicate.

20 11. Procédé pour nettoyer de la vaisselle dans un lave-vaisselle automatique, caractérisé en ce qu'il consiste à introduire la composition à écoulement libre de la revendication 1 dans le lave-vaisselle, puis à faire suivre à la machine son cycle de lavage normal.