



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 1997/12/19  
 (87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 1998/07/02  
 (45) Date de délivrance/Issue Date: 2006/09/12  
 (85) Entrée phase nationale/National Entry: 1999/06/15  
 (86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 1997/002357  
 (87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 1998/028485  
 (30) Priorité/Priority: 1996/12/20 (FR96/16073)

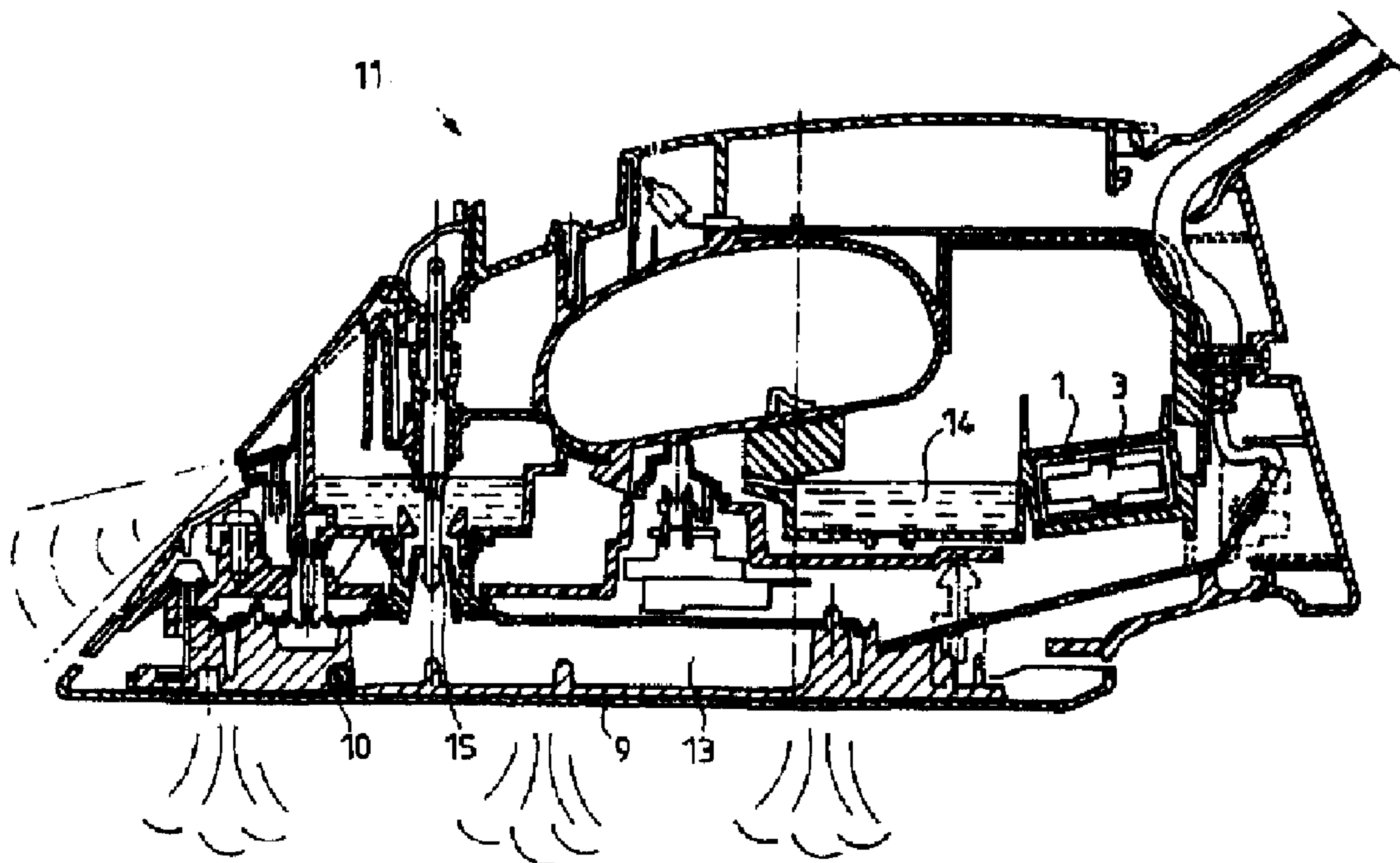
(51) Cl.Int./Int.Cl. *D06F 75/14* (2006.01),  
*A47J 36/42* (2006.01), *A47J 31/60* (2006.01),  
*C02F 5/04* (2006.01), *C02F 5/08* (2006.01),  
*C02F 5/10* (2006.01), *C02F 5/12* (2006.01),  
*C02F 5/14* (2006.01), *C23F 15/00* (2006.01)

(72) Inventeurs/Inventors:  
 DAULASIM, DENIS, FR;  
 DEBOURG, JEAN-PIERRE, FR

(73) Propriétaire/Owner:  
 SEB S.A., FR

(74) Agent: GOUDREAU GAGE DUBUC

(54) Titre : APPAREIL ELECTROMENAGER ET CASSETTE AVEC MOYEN ANTITARTRE, ET PROCEDE ANTITARTRE  
 DANS UN APPAREIL ELECTROMENAGER  
 (54) Title: HOUSEHOLD APPLIANCE AND CASSETTE WITH DISINCRUSTANT MEANS, AND DISINCRUSTANT  
 METHOD IN A HOUSEHOLD APPLIANCE



(57) Abrégé/Abstract:

Appareil électroménager (11) en contact avec un milieu aqueux, notamment fer à repasser, comportant un circuit d'eau traversant au moins partiellement un compartiment (1) contenant un agent antitartre (3), caractérisé en ce que l'agent antitartre est obtenu par réticulation ou durcissement d'un système organosilicique à action antitartre comprenant: un ingrédient (A) consistant dans une composition polyorganosiloxane, durcissable en un élastomère silicone à température ambiante (23 °C) ou sous l'effet d'une température supérieure à la température ambiante, au moins partiellement réticulée ou non, perméable à la vapeur d'eau, et un ingrédient (B), qui est hydrophile et osmotiquement actif, consistant en une matière active antitartre (B1) prise seule ou en association avec un agent auxiliaire hydrophile (B2), dispersé de façon homogène au sein de l'ingrédient silicone (A), avec la particularité selon laquelle la matière active antitartre est libérée au cours du temps, dans un milieu aqueux, hors de l'ingrédient silicone (A) durci en élastomère, selon une cinétique sensiblement d'ordre zéro.

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE  
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : D06F 75/14, A47J 36/42, C02F 5/10, 5/12, 5/14	A1	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 98/28485</b> (43) Date de publication internationale: 2 juillet 1998 (02.07.98)
---	----	---

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/02357

(22) Date de dépôt international: 19 décembre 1997 (19.12.97)

(30) Données relatives à la priorité:  
96/16073 20 décembre 1996 (20.12.96) FR(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): SEB S.A.  
[FR/FR]; Les 4 M, Chemin du Petit Bois, F-69130 Ecully  
(FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): DAULASIM, Denis  
[FR/FR]; 1 ter, rue Frédéric Mistral, F-69100 Villeurbanne  
(FR). DEBOURG, Jean-Pierre [FR/FR]; Allée B, 113, rue  
Professeur Beauvisage, F-69008 Lyon (FR).(74) Mandataire: HIPPI, Edgar; SEB Développement, Chemin du  
Petit Bois, F-69132 Ecully Cedex (FR).(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY,  
CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DE (modèle d'utilité), DK, EE,  
ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG,  
MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE,  
SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN,  
YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ,  
UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD,  
RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES,  
FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet  
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE,  
SN, TD, TG).

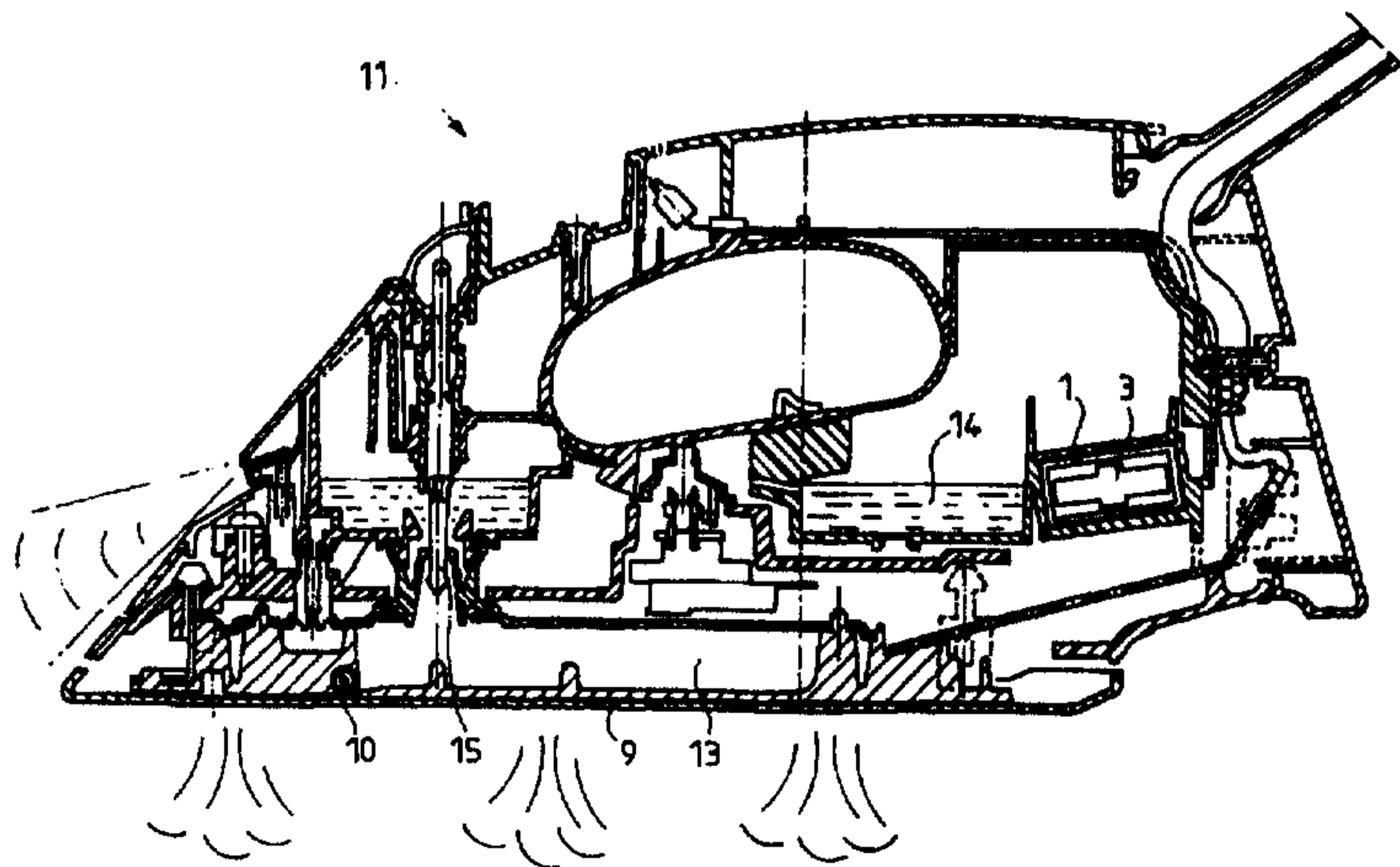
Publiée

*Avec rapport de recherche internationale.  
Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si de telles modifications sont  
reçues.*

(54) Title: HOUSEHOLD APPLIANCE AND CASSETTE WITH DISINCRUSTANT MEANS, AND DISINCRUSTANT METHOD IN  
A HOUSEHOLD APPLIANCE(54) Titre: APPAREIL ELECTROMENAGER ET CASSETTE AVEC MOYEN ANTITARTRE, ET PROCEDE ANTITARTRE DANS  
UN APPAREIL ELECTROMENAGER

## (57) Abstract

The invention concerns a household appliance (11) in contact with an aqueous medium, in particular a smoothing iron, comprising a water circuit passing at least partially through a section (1) containing a disincrustant (3), characterised in that the disincrustant is obtained by cross-linking or hardening of an organosilic system with disincrustant activity comprising: an ingredient (A) consisting in a poly-organosiloxane composition, hardenable into a silicon elastomer at room temperature (23°C) or by the effect of a temperature higher than room temperature, at least partially cross-linked or not, permeable to water vapour; and an ingredient (B), which is hydrophilic and osmotically active, consisting in an active disincrustant substance (B1) on its own or combined with an auxiliary hydrophilic agent (B2), dispersed homogeneously in the silicon ingredient (A), further characterised in that the active disincrustant substance is released in course of time, in an aqueous medium, out of the silicon ingredient (A) hardened into elastomer, according to kinetics substantially of order zero.



**(57) Abrégé**

Appareil électroménager (11) en contact avec un milieu aqueux, notamment fer à repasser, comportant un circuit d'eau traversant au moins partiellement un compartiment (1) contenant un agent antitartre (3), caractérisé en ce que l'agent antitartre est obtenu par réticulation ou durcissement d'un système organosilicique à action antitartre comprenant: un ingrédient (A) consistant dans une composition polyorganosiloxane, durcissable en un élastomère silicone à température ambiante (23 °C) ou sous l'effet d'une température supérieure à la température ambiante, au moins partiellement réticulée ou non, perméable à la vapeur d'eau, et un ingrédient (B), qui est hydrophile et osmotiquement actif, consistant en une matière active antitartre (B1) prise seule ou en association avec un agent auxiliaire hydrophile (B2), dispersé de façon homogène au sein de l'ingrédient silicone (A), avec la particularité selon laquelle la matière active antitartre est libérée au cours du temps, dans un milieu aqueux, hors de l'ingrédient silicone (A) durci en élastomère, selon une cinétique sensiblement d'ordre zéro.

**UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

APPAREIL ELECTROMENAGER ET CASSETTE AVEC MOYEN ANTITARTRE, ET PROCEDE ANTITARTRE DANS UN APPAREIL ELECTROMENAGER

5

### DOMAINE TECHNIQUE

10 La présente invention se rapporte au domaine technique général des appareils électroménagers et concerne les appareils électroménagers en contact avec un milieu aqueux et dans lesquels est utilisé un agent antitartre afin d'éviter la formation et le dépôt de tartre.

15 La présente invention concerne également un procédé pour lutter contre la formation et le dépôt de tartre dans des appareils électroménagers en contact avec un milieu aqueux.

20 Dans le présent mémoire, par l'expression "appareils électroménagers en contact avec un milieu aqueux", on entend définir des appareils comportant une ou plusieurs canalisations ou réservoirs faits en métal, en céramique ou en matière plastique, dans lesquelles circule ou séjourne un milieu aqueux froid ou chaud. Comme appareils répondant à cette définition, on citera par exemple :  
25 les fers à vapeur, les générateurs de vapeur, les nettoyeurs vapeur, les fours vapeur, les cuiseurs vapeur, les stérilisateurs, les jets dentaires, les fontaines distribuant de l'eau froide ou de l'eau chaude, les cafetières, les théières, les machines à laver la vaisselle, les machines à laver le linge.

30 Dans le présent mémoire, par l'expression "tartre", on entend définir des dépôts à base essentiellement de carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$  qui forment des accumulations solides en divers endroits des surfaces en métal, en céramique ou en matière plastique en contact avec l'eau, et qui sont de nature

à diminuer les performances de tel ou tel appareil et à conduire à un vieillissement prématuré de certaines pièces, diminuant ainsi la durée de vie de l'appareil.

## 5 TECHNIQUE ANTERIEURE

Pour supprimer ou au moins réduire le dépôt de tartre dans les appareils électroménagers, en particulier dans les fers à repasser ou les cafetières, différents moyens ont déjà été proposés.

10

On connaît les dispositifs permettant l'utilisation de l'eau de ville dans les fers à repasser et qui limitent l'entartrage de ces derniers. Les brevets FR 2 648 163 et FR 2 663 052 décrivent un fer à repasser électrique à vapeur comportant une cassette contenant un déminéralisant, cassette que l'on doit  
15 changer périodiquement.

20

On connaît également des dispositifs traitant l'eau pour en précipiter le tartre préalablement à la vaporisation par voie chimique mais nécessitant l'ajout d'un produit acide délicat à manipuler. On connaît également des dispositions  
25 permettant la modification de la forme du tartre à sa formation, de façon à ce qu'il soit pulvérulent et soit entraîné par la vapeur. La demande de brevet EP 0 610 997 décrit l'utilisation de phosphonates disposés dans le réservoir à proximité de l'écoulement. Cependant, bien que la dissolution dans l'eau de ces produits soit lente et permette au fer de conserver une longue durée de vie,  
la dissolution est plus rapide au début de l'utilisation et l'effet diminue trop vite pour que le fer atteigne une durée de vie normale. Les produits préconisés doivent être pastillés et ce n'est pas une forme qui facilite le contrôle de la dissolution dans l'eau, obligeant à des mélanges de sels divers et complexes.

30

On connaît également l'utilisation de polyphosphates, placées dans une cartouche sous une forme solide ou divisée, dans des cafetières. Il est là encore nécessaire de remplacer périodiquement la cartouche. De plus la

cinétique de dissolution du produit évolue avec le temps.

### EXPOSE DE L'INVENTION

5 Le but essentiel de la présente invention est de proposer, et il s'agit là du premier objet de l'invention, un appareil électroménager en contact avec un milieu aqueux comportant un circuit d'eau traversant au moins partiellement un compartiment contenant un agent antitartre formé par un système non encore décrit jusqu'ici, système dans lequel la matière active antitartre est dispersée  
10 au sein d'une matrice silicone appropriée, et qui, lorsqu'il est utilisé notamment pour la mise en œuvre, et il s'agit là du second objet de l'invention, d'un procédé pour lutter contre la formation et le dépôt de tartre dans des appareils électroménagers en contact avec un milieu aqueux, permet de relarguer (libérer) une quantité contrôlée et adaptée de matière active antitartre en vue  
15 de remédier aux différents inconvénients énumérés précédemment à propos de la définition de l'expression "tartre", sans présenter les inconvénients des dispositifs de l'art antérieur. Un troisième objet de l'invention concerne une cassette amovible pour appareil électroménager, contenant l'agent antitartre précité.

20

Ainsi, la présente invention, prise dans son premier objet, concerne un appareil électroménager en contact avec un milieu aqueux, notamment fer à repasser, comportant un circuit d'eau traversant au moins partiellement un compartiment contenant un agent antitartre, caractérisé en ce que l'agent  
25 antitartre est obtenu par réticulation ou durcissement d'un système organosilicique à action antitartre comprenant :

un ingrédient (A) consistant en une composition polyorganosiloxane, durcissable en un élastomère silicone à température ambiante (23°C) ou sous l'effet d'une température supérieure à la température ambiante, au moins  
30 partiellement réticulée ou non, perméable à la vapeur d'eau, et

un ingrédient (B), qui est hydrophile et osmotiquement actif, consistant en une matière active antitartre (B1) prise seule ou en association avec un agent

auxiliaire hydrophile (B2), dispersé de façon homogène au sein de l'ingrédient silicone (A),

avec la particularité selon laquelle la matière active antitartre est libérée au cours du temps, dans un milieu aqueux, hors de l'ingrédient silicone (A) durci en élastomère, selon une cinétique sensiblement d'ordre zéro.

Dans le présent mémoire, par l'expression "osmotiquement actif", on entend définir un ingrédient (B), pouvant être la matière active antitartre (B1) elle-même, qui est capable de créer de la pression osmotique au moment de la solubilisation dans l'eau des particules élémentaires de l'ingrédient (B) hydrophile, pour induire la formation de microcraquelures au sein de l'élastomère silicone par lesquelles la matière active pourra être éluee. Si l'hydrophilie de la matière active antitartre (B1) n'est pas suffisante pour induire la formation des microcraquelures, et c'est le cas en général lorsque la matière active n'est pas hygroscopique dans les conditions de l'application au cours de laquelle elle est libérée, on pourra lui adjoindre un agent auxiliaire (B2) présentant l'hydrophilie nécessaire qui créera la pression osmotique induisant la formation des microcraquelures.

## DESCRIPTION SOMMAIRE DES DESSINS

L'invention sera mieux comprise à l'étude de modes de réalisation pris à titre nullement limitatif et illustrés dans les figures annexées dans lesquelles :

- la figure 1 est une vue en coupe longitudinale d'un fer à repasser conforme à l'invention,
- la figure 2 est une vue partielle éclatée d'un réservoir de fer à repasser selon une version préférée de l'invention,
- la figure 3 est une vue de dessus en coupe du compartiment contenant l'agent antitartre selon une version préférée de l'invention,
- la figure 4 est une vue en coupe latérale du compartiment contenant l'agent antitartre selon une version préférée de l'invention,
- la figure 5 est une vue de face de l'agent antitartre selon une version

préférée de l'invention,

- la figure 6 est une vue en coupe longitudinale schématique d'une cafetière conforme à l'invention,
- la figure 7 présente un premier exemple de courbe d'éluion  $Q/Q_0 = f(t)$  dans un milieu aqueux thermostaté à 35°C, où  $Q_0$  représente la quantité initiale en hexamétaphosphate de sodium et  $Q$  la quantité cumulée en hexamétaphosphate de sodium libérée à l'instant  $t$ ,
- la figure 8 présente un deuxième exemple de courbe d'éluion  $Q/Q_0 = f(t)$  dans un milieu aqueux thermostaté à 35°C, où  $Q_0$  représente la quantité initiale en hexamétaphosphate de sodium et  $Q$  la quantité cumulée en hexamétaphosphate de sodium libérée à l'instant  $t$ ,
- la figure 9 est une vue partielle en coupe d'un appareil et d'une cassette destinée à contenir l'agent anti-tartre.

## 15 MEILLEURE MANIERE DE REALISER L'INVENTION

La présente invention, prise dans son premier objet, concerne plus particulièrement un appareil électroménager 11, 12, en contact avec un milieu aqueux, notamment un fer à repasser 11, comportant un circuit d'eau 2 traversant au moins partiellement un compartiment 1 contenant un agent antitartre 3.

L'agent antitartre 3 est obtenu par réticulation ou durcissement d'un système organosilicique constitué par une matrice (A), consistant en une composition polyorganosiloxane, durcissable en un élastomère silicone à température ambiante (23°C) ou sous l'effet d'une température supérieure à la température ambiante, au moins partiellement réticulée ou non, perméable à la vapeur d'eau, ladite matrice (A) contenant une matière active antitartre (B1) prise seule ou en association avec un agent auxiliaire hydrophile (B2), dispersé de façon homogène au sein de l'ingrédient silicone (A), avec la particularité selon laquelle la matière active antitartre est libérée au cours du temps, dans un milieu aqueux, hors de l'ingrédient silicone (A) durci en élastomère, selon

une cinétique sensiblement d'ordre zéro. Les constituants (A), (B1) et (B2) de l'agent antitartre 3 seront décrits plus précisément ci-après.

Un fer à repasser électrique à vapeur 11 selon l'invention est représenté à la figure 1 et comporte de manière connue une semelle 9, des moyens de chauffe 10, une chambre de vaporisation 13, un réservoir d'eau 14, un dispositif 15 d'alimentation en eau de la chambre de vaporisation 13. Le fer comporte un circuit d'eau 2 traversant au moins partiellement un compartiment 1 prévu pour recevoir un agent antitartre 3, tel que représenté à la figure 2.

De manière préférée, le réservoir 14 comporte une rampe 20 inclinée par rapport à la semelle 9 du fer, reliant le fond 19 dudit réservoir à une chambre 21 communiquant avec le compartiment 1 au moyen d'un orifice d'entrée 22 disposé de préférence dans la partie inférieure de ladite chambre, de telle sorte que l'eau élevée dans la chambre 21 lors d'un déplacement du fer 12 vers l'avant soit dirigée dans le compartiment 1 afin d'y être traitée par l'agent antitartre 3. Une paroi latérale 23 du réservoir 14 comporte un orifice de réadmission 25 communiquant avec le compartiment 1, de telle sorte que l'eau entrée dans le compartiment 1 réintègre le réservoir 14. Le traitement de l'eau contenue dans le réservoir 14 est ainsi réalisé progressivement lors des mouvements du fer 11, une partie de l'eau contenue dans le réservoir 14 passant dans le circuit d'eau 2 formé par la rampe 20, la chambre 21, le compartiment 1 contenant l'agent antitartre 3, pour retourner dans le réservoir 14, tel que représenté à la figure 2.

De manière avantageuse, le compartiment 1 est de forme sensiblement parallélépipédique et présente un orifice d'entrée 22 par lequel arrive l'eau à traiter ainsi qu'un orifice de réadmission 25 par lequel l'eau retourne dans le réservoir 14. De manière encore plus avantageuse, l'orifice d'entrée 22 et l'orifice de réadmission 25 sont disposés sur la même paroi 23 formant au moins partiellement une séparation entre le réservoir 14 et le compartiment 1, tel que représenté à la figure 2.

L'agent antitartre 3 s'inscrit de manière préférée dans un volume sensiblement parallélépipédique. Des moyens de maintien, tels que des pattes 7 et une nervure 8 sont prévus pour centrer ledit agent antitartre 3 dans le compartiment 1 et le maintenir en place, de manière à ménager un circuit d'eau autour de l'agent antitartre 3. Les moyens de maintien peuvent être formés par l'agent antitartre lui-même, tel que montré aux figures 3, 4 et 5, ou être réalisés au moins partiellement au moyen de parois, solidaires ou non du compartiment 1 et entre lesquelles l'agent antitartre 3 est inséré, lesdites parois ménageant un circuit d'eau. Une telle disposition, non montrée aux figures, permet notamment de simplifier la géométrie de l'agent antitartre. Grâce à la nervure 8 le circuit d'eau à l'intérieur du compartiment 1 est prédéterminé. Au moins une partie de l'eau circulant dans l'appareil entre par l'orifice d'entrée 22, contourne l'agent antitartre 3 et ressort par l'orifice de réadmission 25 chargée de matière active antitartre (B1).

Selon une variante de l'invention, non représentée aux figures, le compartiment 1 est placé dans le circuit d'eau 2 entre le réservoir 14 et le dispositif 15 d'alimentation en eau de la chambre de vaporisation 13. Toute l'eau introduite dans le réservoir passe ainsi par le compartiment 1 contenant l'agent antitartre 3.

Selon une autre variante de l'invention, représentée à la figure 9, le compartiment 1 contenant l'agent antitartre 3 est constitué par une cassette 4 amovible du corps de l'appareil 11. La cassette 4 comporte un orifice d'arrivée d'eau 122, susceptible d'être disposé sensiblement en regard de l'orifice d'entrée 22, et un orifice de sortie d'eau 125, susceptible d'être disposé sensiblement en regard de l'orifice de réadmission 25.

Selon une disposition avantageuse de l'invention, l'orifice d'entrée 22 et/ou l'orifice d'admission 25 sont munis de clapets anti-retour 26 évitant toute sortie d'eau du fer 11 par lesdits orifices 22, 25 lors du retrait de la cassette 4,

tel que représenté à la figure 9, ou encore l'entrée de l'eau présente dans le réservoir 14 par l'orifice de réadmission 25 dans le compartiment 1 ou la cassette 4, ou la sortie de l'eau présente dans le compartiment 1 ou la cassette 4 par l'orifice d'entrée 22 vers la chambre 21.

5

A titre d'exemple, une cassette contenant un volume de 4 à 5 cm<sup>3</sup> d'agent antitartre comportant de 10 à 30% de matière active antitartre (B1) permet de traiter plus de 100 litres d'eau, ce qui est beaucoup plus que les cassettes connues. Une telle cassette peut être utilisée par exemple en remplacement  
10 des cassettes utilisées dans les fers à repasser.

Le traitement proposé par la présente invention conduit à un dépôt de tartre pulvérulent facilement entraînable par la vapeur.

15

Une cafetière 12 selon l'invention, comportant de manière connue un réservoir d'eau 14, un circuit d'eau 2, des moyens de chauffe 10, un réservoir de mouture 16, un récipient 17 prévu pour recevoir la boisson, comporte également un compartiment 1 contenant un agent antitartre 3, placé sur le circuit d'eau 2 de préférence entre le réservoir d'eau 14 et les moyens de  
20 chauffe 10, tel que représenté de manière schématique à la figure 6. L'utilisation de composés (A), (B1) et (B2) alimentaires permet en effet de protéger contre le tartre des appareils électroménagers à usage culinaire. L'agent antitartre 3 peut être avantageusement disposé dans une cassette 4 amovible du corps de l'appareil tel que montré à la figure 9.

25

Les appareils électroménagers objets de la présente invention ne se limitent nullement aux fers à repasser ou aux cafetières, et sont des appareils électroménagers en contact avec un milieu aqueux, tel que par exemple les générateurs de vapeur, les nettoyeurs vapeur, les fours vapeur, les cuiseurs  
30 vapeur, les stérilisateurs, les jets dentaires, les fontaines distribuant de l'eau froide ou de l'eau chaude, les théières, les machines à laver la vaisselle, les machines à laver le linge.

Selon l'invention, l'agent antitartre consiste en un système organosilicique à action antitartre comportant de 5 à 50 % en poids et, de préférence, de 10 à 35 % en poids de matière active (B1) et éventuellement d'agent auxiliaire (B2) par rapport au poids de l'ensemble (A) + (B1) + éventuellement (B2).

Lorsque l'on utilise un agent auxiliaire (B2), le rapport en poids de la matière active (B1) sur l'agent auxiliaire (B2) peut varier de 0,1 à 10 et, de préférence, de 0,2 à 5.

10

Les compositions polyorganosiloxanes durcissables (A) utilisables dans le cadre de la présente invention, présentées en un seul ou en plusieurs emballage(s) (mono- ou multicomposants), renferment un constituant principal formé d'un ou plusieurs polyorganosiloxane(s), un catalyseur approprié et éventuellement un ou plusieurs composés pris dans le groupe formé par notamment : les charges renforçantes ou semi-renforçantes ou de bourrage ou servant à adapter la rhéologie des compositions durcissables, les agents de réticulation, les agents d'adhérence, les agents plastifiants, les agents inhibiteurs du catalyseur et les agents de coloration.

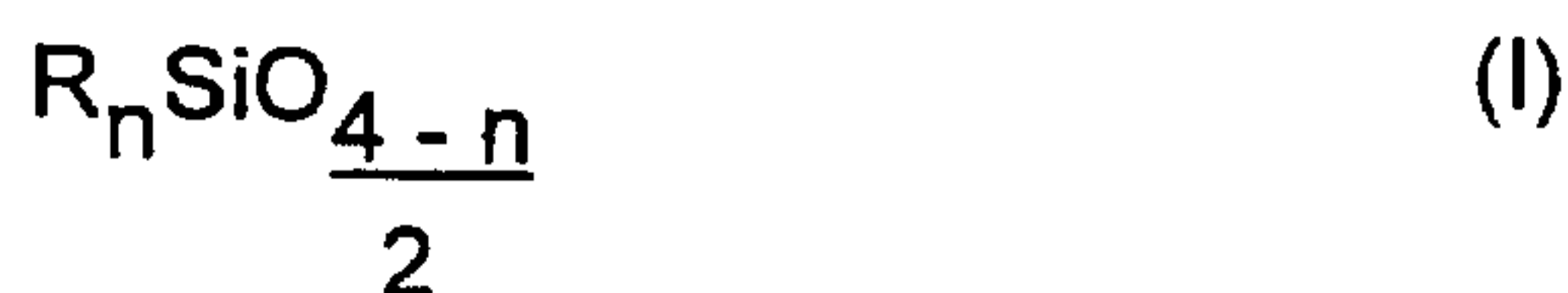
20

Les polyorganosiloxanes, constituants principaux des compositions (A) selon l'invention, peuvent être linéaires, ramifiés ou réticulés, et comporter des radicaux hydrocarbonés et/ou des groupements réactifs comme par exemple des groupes hydroxyles, des groupements hydrolysables, des groupements alkényles et des atomes d'hydrogène. A noter que les compositions polyorganosiloxanes sont amplement décrites dans la littérature et notamment dans l'ouvrage de Walter NOLL : "Chemistry and Technology of Silicones", Academic Press, 1968, 2ème édition, pages 386 à 409.

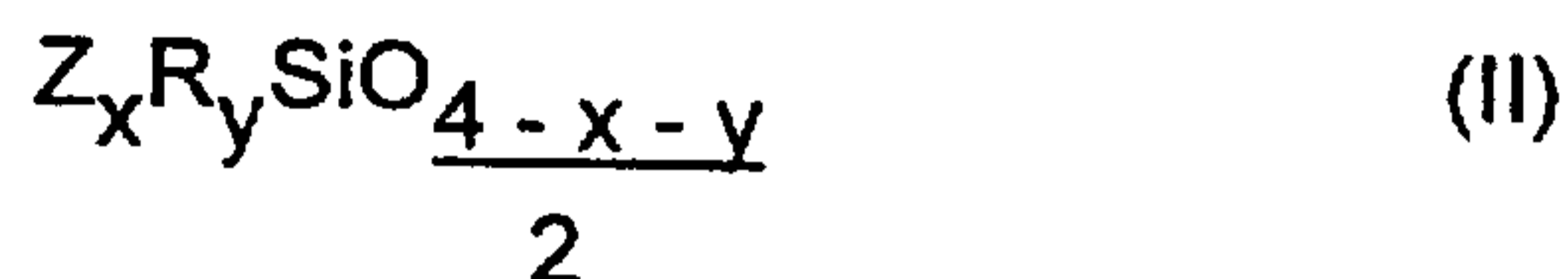
30

Plus précisément les polyorganosiloxanes, constituants principaux des compositions (A) selon l'invention, sont constitués de motifs siloxyles de formule générale :

10



et/ou de motifs siloxyles de formule :



5

formules dans lesquelles les divers symboles ont la signification suivante :

- les symboles R, identiques ou différents, représentent chacun un groupement de nature hydrocarbonée non hydrolysable, ce radical pouvant être :

10 . un radical alkyle, halogénoalkyle ayant de 1 à 5 atomes de carbone et comportant de 1 à 6 atomes de chlore et/ou de fluor,

. des radicaux cycloalkyles et halogénocycloalkyles ayant de 3 à 8 atomes de carbone et contenant de 1 à 4 atomes de chlore et/ou de fluor,

15 . des radicaux aryles, alkylaryles et halogénoaryles ayant de 6 à 8 atomes de carbone et contenant de 1 à 4 atomes de chlore et/ou de fluor,

. des radicaux cyanoalkyles ayant de 3 à 4 atomes de carbone ;

20 - les symboles Z, identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un groupement alkényle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un groupement hydroxyle, un atome hydrolysable, un groupement hydrolysable ;

- n = un nombre entier égal à 0, 1, 2 ou 3 ;

- x = un nombre entier égal à 0, 1, 2 ou 3 ;

- y = un nombre entier égal à 0, 1, ou 2 ;

25 - la somme x + y est comprise entre 1 et 3.

A titre illustratif, on peut citer parmi les radicaux organiques R, directement liés aux atomes de silicium : les groupes méthyle ; éthyle ; propyle ; isopropyle ; butyle ; isobutyle ; n-pentyle ; t-butyle ; chlorométhyle ;  
 30 dichlorométhyle ; α-chloroéthyle ; α,β-dichloroéthyle ; fluorométhyle ; difluorométhyle ; α,β-difluoroéthyle ; trifluoro-3,3,3 propyle ; trifluoro cyclopropyle ; trifluoro-4,4,4 butyle ; hexafluoro-3,3,4,4,5,5 pentyle ;

$\beta$ -cyanoéthyle ;  $\gamma$ -cyanopropyle ; phényle : p-chlorophényle ; m-chlorophényle ; dichloro-3,5 phényle ; trichlorophényle ; tétrachlorophényle ; o-, p- ou m-tolyle ;  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluorotolyle ; xylyles comme diméthyl-2,3 phényle, diméthyl-3,4 phényle.

5

Préférentiellement, les radicaux organiques R liés aux atomes de silicium sont des radicaux méthyle, phényle, ces radicaux pouvant être éventuellement halogénés ou bien encore des radicaux cyanoalkyle.

10

Les symboles Z peuvent être des atomes d'hydrogène, des atomes hydrolysables tels que des atomes d'halogène, en particulier des atomes de chlore, des groupements vinyles, hydroxyles ou des groupements hydrolysables tels que par exemple : amino, amido, aminoxy, oxime, alkoxy, alkényloxy, acyloxy.

15

La nature du polyorganosiloxane et donc les rapports entre les motifs siloxyles (I) et (II) et la répartition de ceux-ci est comme on le sait choisie en fonction du traitement de réticulation qui sera effectuée sur la composition durcissable (ou vulcanisable) en vue de sa transformation en élastomère.

20

Il est possible d'utiliser une grande variété de compositions monocomposantes ou bicomposantes réticulant par des réactions de polyaddition ou de polycondensation en présence d'un catalyseur métallique et éventuellement d'une amine et d'un agent de réticulation.

25

Les compositions polyorganosiloxanes bicomposantes ou monocomposantes réticulant à température ambiante ou à la chaleur par des réactions de polyaddition, essentiellement par réaction de groupements hydrogéné-silylés sur des groupements alkényl-silylés, en présence généralement d'un catalyseur métallique, de préférence au platine, sont décrites par exemple dans les brevets US-A-3 220 972, 3 284 406, 3 436 366, 3 697 473 et 4 340 709. Les polyorganosiloxanes entrant dans ces

30

compositions sont en général constitués par des couples à base d'une part d'un polysiloxane linéaire, ramifié ou réticulé constitué de motifs (II) dans lesquels le reste Z représente un groupement alkényle en C<sub>2</sub> - C<sub>6</sub> et où x est au moins égal à 1, éventuellement associés à des motifs (I), et d'autre part d'un  
5 hydrogéno-polysiloxane linéaire, ramifié ou réticulé constitué de motifs (II) dans lesquels le reste Z représente alors un atome d'hydrogène et où x est au moins égal à 1, éventuellement associés à des motifs (I).

Les compositions polyorganosiloxanes bicomposantes ou  
10 monocomposantes réticulant à température ambiante par des réactions de polycondensation sous l'action de l'humidité, en présence généralement d'un catalyseur métallique, par exemple un composé de l'étain sont décrites par exemple pour les compositions monocomposantes dans les brevets US-A-3 065 194, 3 542 901, 3 779 986, 4 417 042, et dans le brevet FR-A-2 638 752,  
15 et pour les compositions bicomposantes dans les brevets US-A-3 678 002, 3 888 815, 3 933 729 et 4 064 096. Les polyorganosiloxanes entrant dans ces compositions sont en général des polysiloxanes linéaires, ramifiés ou réticulés constitués de motifs (II) dans lesquels le reste Z est un groupement hydroxyle ou un atome ou groupement hydrolysable et où x est au moins égal à 1, avec la  
20 possibilité d'avoir au moins un reste Z qui est égal à un groupement hydroxyle ou à un atome ou à un groupement hydrolysable et au moins un reste Z qui est égal à un groupement alkényle quand x est égal à 2 ou 3, lesdits motifs (II) étant éventuellement associés à des motifs (I). De pareilles compositions peuvent contenir en outre un agent de réticulation qui est notamment un silane  
25 portant au moins trois groupements hydrolysables comme par exemple un silicate, un alkyltrialkoxysilane ou un aminoalkyltrialkoxysilane.

Les constituants polyorganosiloxanes de ces compositions réticulant par des réactions de polyaddition ou de polycondensation présentent  
30 avantageusement une viscosité à 25°C au plus égale à 100 000 mPa.s et, de préférence, comprise entre 10 et 50 000 mPa.s.

Il est possible de mettre en œuvre, dans le cas de compositions réticulant à température ambiante par des réactions de polyaddition ou de polycondensation, des constituants polyorganosiloxanes ayant une viscosité à 25°C supérieure à 100 000 mPa.s, comme celle se situant dans l'intervalle allant d'une valeur supérieure à 100 000 mPa.s à 300 000 mPa.s ; cette modalité est recommandée lorsque l'on souhaite préparer des compositions durcissables chargées dans lesquelles la (ou les) charge(s) utilisée(s) a (ont) tendance à se séparer par sédimentation.

10

Il est encore possible de mettre en œuvre, dans le cas de compositions réticulant à la chaleur par des réactions de polyaddition et plus précisément de compositions dites de type EVC de polyaddition (EVC = Elastomère Vulcanisable à Chaud), des constituants polyorganosiloxanes, et en particulier le (ou les) constituant(s) polyorganosiloxane(s) porteur(s) de groupements alkényl-silylés, ayant une viscosité à 25°C au moins égale à 500 000 mPa.s et, de préférence comprise entre 1 million de mPa.s et 10 millions de mPa.s et même davantage.

20

Il peut aussi s'agir de compositions durcissables à température élevée sous l'action de peroxydes organiques tels que le peroxyde de dichloro-2,4 benzoyle, le peroxyde de benzoyle, le perbenzoate de t-butyle, le peroxyde de cumyle, le peroxyde de di-t-butyle. Le polyorganosiloxane ou gomme entrant dans de telles compositions (dénommées simplement de type EVC) est alors constitué essentiellement de motifs siloxyles (I), éventuellement associés à des motifs (II) dans lesquels le reste Z représente un groupement alkényle en C<sub>2</sub> - C<sub>6</sub> et où x est égal à 1. De tels EVC sont par exemple décrits dans les brevets US-A-3 142 655, 3 821 140, 3 836 489 et 3 839 266.

30

Le constituant polyorganosiloxane de ces compositions présente avantageusement une viscosité à 25°C au moins égale à 1 million de mPa.s et, de préférence, comprise entre 2 millions et 10 millions de mPa.s et même

davantage.

Les compositions durcissables (A) selon l'invention peuvent comporter en outre - à côté du (ou des) constituant(s) polyorganosiloxane(s), du catalyseur et éventuellement de l'agent de réticulation et/ou de l'agent d'adhérence et/ou de l'agent de coloration - des charges renforçantes ou semi-renforçantes ou de bourrage ou servant à adapter la rhéologie, qui sont de préférence choisies parmi les charges siliceuses.

10 Les charges renforçantes sont choisies parmi les silices de combustion et les silices de précipitation. Elles ont une surface spécifique, mesurée selon les méthodes BET, d'au moins 50 m<sup>2</sup>/g, de préférence supérieure à 70 m<sup>2</sup>/g, une dimension moyenne des particules primaires inférieure à 0,1 micromètre (µm) et une densité apparente inférieure à 200 g/litre.

15

Ces silices peuvent être incorporées de préférence telles quelles ou après avoir été traitées par des composés organosiliciques habituellement utilisés pour cet usage. Parmi ces composés, figurent les méthylpolysiloxanes tels que l'hexaméthylidisiloxane, l'octaméthylcyclotétrasiloxane, des méthylpolysilazanes tels que l'hexaméthylidisilazane, l'hexaméthylcyclotrisilazane, des chlorosilanes tels que le diméthylchlorosilane, le triméthylchlorosilane, le méthylvinylchlorosilane, le diméthylvinylchlorosilane, des alcoxysilanes tels que le diméthylméthoxysilane, le diméthylvinyléthoxysilane, le triméthylméthoxysilane. Lors de ce traitement, les silices peuvent accroître leur poids de départ jusqu'à un taux de 20 %, de préférence 18 % environ.

25

Les charges semi-renforçantes ou de bourrage ou servant à adapter la rhéologie ont un diamètre particulaire supérieur à 0,1 µm et sont choisies de préférence parmi le quartz broyé, les argiles calcinées et les terres de diatomées.

30

On peut généralement utiliser de 0,5 à 120 % en poids, de préférence de 1 à 100 % en poids de charge, par rapport au poids du (ou des) constituant(s) organopolysiloxane(s) des compositions (A).

- 5 Des compositions polyorganosiloxanes (A) préférées dans le cadre de la présente invention sont celles, bicomposantes réticulant à température ambiante ou à la chaleur par des réactions de polyaddition, qui comprennent :
- 10 (a) 100 parties en poids d'huile polydiorganosiloxane linéaire bloquée à chaque extrémité de chaîne par un motif vinyldiorganosilyle dont les radicaux organiques liés aux atomes de silicium sont choisis parmi les radicaux méthyle, éthyle, et phényle, au moins 60 % molaire de ces radicaux (et de préférence la totalité de ces radicaux) étant des radicaux méthyle, et présentant une viscosité allant de 400 à 50 000 mPa.s à 25°C ;
- 15 (b) au moins un polyorganohydrogénosiloxane choisi parmi les homopolymères et les copolymères linéaires, cycliques ou en réseau présentant en moyenne par molécule au moins 3 atomes d'hydrogène liés à des atomes de silicium différents et dont les radicaux organiques liés aux atomes de silicium sont choisis parmi les radicaux méthyle, éthyle, et 60 % molaires au moins de ces radicaux (et de préférence la totalité de ces radicaux) étant des radicaux méthyle, et présentant une viscosité allant de 10 à 5 000 mPa.s à 25°C, le produit (b) étant utilisé en quantité telle que le rapport molaire des fonctions hydrure de (b) sur les groupes vinyle de (a) est compris entre 1,1 et 4 ;
- 20 (c) une quantité catalytiquement efficace d'un catalyseur au platine ;
- 25 (d) 0 à 120 partie(s) en poids, de préférence de 0 à 100 parties en poids, de charge(s) siliceuse(s) pour 100 parties en poids de l'ensemble des polyorganosiloxanes (a) + (b).

30 De façon encore plus préférée, jusqu'à 50 % en poids du polymère (a) est remplacé par un copolymère en réseau comportant les motifs triméthylsiloxyles, méthylvinylsiloxyles et  $\text{SiO}_{4/2}$  dans lequel 2,5 à 10 % molaire des atomes de silicium comportant un groupe vinyle et dans lequel le rapport molaire des

groupes triméthylsiloxyles au groupe  $\text{SiO}_4/2$  est compris entre 0,5 et 1.

La quantité pondérale de catalyseur (c), calculée en poids de platine-métal est généralement comprise entre 1 et 600 ppm, de préférence entre 2 et  
5 200 ppm, basés sur le poids de l'ensemble des organosiloxanes (a) + (b).

Si l'on a besoin de retarder la réticulation, on peut ajouter à la composition polyorganosiloxane réticulant par des réactions de polyaddition, un inhibiteur du catalyseur au platine. Ces inhibiteurs sont connus. On peut en particulier  
10 utiliser les amines organiques, les silazanes, les oximes organiques, les diesters de diacides carboxyliques, les cétones acétyléniques et surtout les alcools acétyléniques qui font partie des inhibiteurs préférés (Cf. par exemple FR-A-1 528 464, 2 372 874 et 2 704 553). L'inhibiteur, quand on en utilise un, est engagé à raison de 0,005 à 5 parties en poids, de préférence 0,01 à 3 en  
15 poids, pour 100 parties du polyorganosiloxane (a).

D'autres compositions polyorganosiloxanes (A) préférées sont celles, monocomposantes, réticulant à la chaleur par des réactions de polyaddition (compositions dites de type EVC de polyaddition), qui comprennent :

- 20 (a') 100 parties en poids d'une gomme polydiorganosiloxane qui est un homopolymère ou copolymère linéaire présentant en moyenne par molécule au moins 2 groupes vinyliques liés à des atomes de silicium différents, situés dans la chaîne et/ou en bouts de chaîne, dont les autres radicaux organiques liés aux atomes de silicium sont choisis parmi les  
25 radicaux méthyle, éthyle, phényle, au moins 60 % molaire de ces autres radicaux (et de préférence la totalité de ces autres radicaux) étant des radicaux méthyle, et ladite gomme présentant une viscosité d'au moins 500.000 mPa.s à 25°C et de préférence d'au moins 1 million de mPa.s ;
- (b') au moins un polyorganohydrogénosiloxane choisi parmi les  
30 homopolymères et les copolymères linéaires, cycliques ou en réseau présentant en moyenne par molécule au moins 3 atomes d'hydrogène liés à des atomes de silicium différents et dont les radicaux organiques liés aux

atomes de silicium sont choisis parmi les radicaux méthyle, éthyle, phényle, et 60 % molaire au moins de ces radicaux (et de préférence la totalité de ces radicaux) étant des radicaux méthyle, et présentant une viscosité allant de 10 à 5 000 mPa.s à 25°C, le produit (b') étant utilisé en quantité telle  
5 que le rapport molaire des fonctions hydrures de (b') sur les groupes vinyle de (a') est compris entre 0,4 et 10 et de préférence entre 1,1 et 4 ;

(c') une quantité catalytiquement efficace d'un catalyseur au platine ;

(d') 0,5 à 120 partie(s) en poids, de préférence de 1 à 100 parties en poids, de charge(s) siliceuse(s) pour 100 parties en poids de l'ensemble des  
10 polyorganosiloxanes (a') + (b').

La gomme (a') est constituée, le long de sa chaîne, de motifs (I) où  $n = 2$ , éventuellement associés à des motifs (II) où  $Z = \text{vinyle}$  et où  $x = y = 1$ , et elle est bloquée à chaque extrémité de sa chaîne par un motif (II) où  $Z = \text{vinyle}$  et  
15 où  $x = 1$  et  $y = 2$  ou par un motif (I) où  $n = 3$  ; cependant la présence en mélange avec ces motifs conformes, de motifs de structure différente, par exemple de formule (I) avec  $n = 1$  et/ou  $\text{SiO}_{4/2}$  et/ou de formule (II) où  $Z = \text{vinyle}$  et où  $x = 1$  et  $y = 0$ , n'est pas exclue dans la proportion d'au plus 2 % par rapport au nombre total des motifs conformes.

20

De façon encore plus préférée, on met en œuvre à titre de constituant (b'), au moins un polyorganohydrogénosiloxane linéaire dont la chaîne est constituée essentiellement de motifs (II) où  $Z = \text{H}$  et où  $x = y = 1$ , éventuellement associés à des motifs (I) où  $n = 2$ , cette chaîne étant bloquée à  
25 chaque extrémité par un motif (II) où  $Z = \text{H}$  et où  $x = 1$  et  $y = 2$  ou par un motif (I) où  $n = 3$ .

La quantité pondérale de catalyseur (c'), exprimée en poids de platine-métal par rapport au poids de la gomme (a') et du composé hydrogéné-silylé  
30 (b'), est comprise entre 0,001 et 1 % et de préférence entre 0,05 et 0,5 %.

Les compositions silicones (A) peuvent comporter en outre, à côté des constituants (a'), (b'), (c') et (d'), de 1 à 10 parties en poids d'huile(s) polydiméthylsiloxane(s) (e') à extrémités silanols de viscosité à 25°C comprise entre 10 et 5 000 mPa.s, pour 100 parties de gomme (a').

5

D'autres compositions polyorganosiloxanes (A) préférées sont encore celles, monocomposantes dites de type EVC, comprenant :

- (a'') 100 parties en poids d'une gomme polydiorganosiloxane qui est un homopolymère ou un copolymère linéaire présentant en moyenne par
- 10 molécule au moins 2 groupes vinyliques liés à des atomes de silicium différents, situés dans la chaîne et/ou en bouts de chaîne, dont les autres radicaux organiques liés aux atomes de silicium sont choisis parmi les radicaux méthyle, éthyle, phényle, au moins 60 % molaire de ces autres radicaux (et de préférence la totalité de ces autres radicaux) étant des
- 15 radicaux méthyle, et ladite gomme présentant une viscosité d'au moins 1 million de mPa.s à 25°C, et de préférence d'au moins 2 millions de mPa.s ;
- (b'') 0,1 à 7 parties en poids d'un peroxyde organique ;
- (c'') 0,5 à 120 parties en poids, de préférence de 1 à 100 parties en poids, de charge(s) siliceuse(s) pour 100 parties en poids de gomme (a'').

20

La gomme (a'') est constituée, le long de sa chaîne, de motifs (I) où  $n = 2$ , éventuellement associés à des motifs (II) où  $Z = \text{vinyle}$  et où  $x = y = 1$ , et elle est bloquée à chaque extrémité de sa chaîne par un motif (II) où  $Z = \text{vinyle}$  et où  $x = 1$  et  $y = 2$  ou par un motif (I) où  $n = 3$  ; cependant la présence en

25 mélange avec ces motifs conformes, de motifs de structure différente, par exemple de formule (I) avec  $n = 1$  et/ou  $\text{SiO}_4/2$  et/ou de formule (II) où  $Z = \text{vinyle}$  et où  $x = 1$  et  $y = 0$ , n'est pas exclue dans la proportion d'au plus 2 % par rapport au nombre total des motifs conformes.

30

Les peroxydes organiques (b'') sont utilisés à raison de 0,1 à 7 parties, de préférence 0,2 à 5 parties, pour 100 parties des gommes (a''). Ils sont bien connus des techniciens et comprennent plus spécialement le peroxyde de

benzoyle, le peroxyde de dichloro-2,4 benzoyle, le peroxyde de dicumyle, le bis(t-butylperoxy)-2,5 dimethyl-2,5 hexane, le perbenzoate de t-butyle, le carbonate de peroxy t-butyle et d'isopropyle, le peroxyde de di-t-butyle, le bis (t-butylperoxy)-1,1 trimethyl-3,3,5 cyclohexane.

5

Les compositions (A) selon l'invention, de type EVC, peuvent comporter en outre de 1 à 10 parties en poids d'huile(s) polydiméthylsiloxane(s) (d'') à extrémités silanols de viscosité à 25°C comprise entre 10 et 5000 mPa.s pour 100 parties de gomme (a'').

10

Ces compositions peuvent aussi comporter en outre 0,01 à 4 parties, de préférence de 0,02 à 2 parties, pour 100 parties de gomme (a''), de méthacryloxyalkyltrialcoxysilanes (e'') ou d'acryloxyalkyltrialcoxysilanes.

15

A titre d'exemples concrets de ces silanes (e'') peuvent être cités :

- le méthacryloxypropyltriméthoxysilane  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,
- le méthacryloxypropyltriéthoxysilane  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ,
- l'acryloxypropyltriméthoxysilane  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ .

20

Revenons maintenant sur la définition de l'ingrédient (B).

Comme matière active antitartre (B1), hydrophile ou non, on entend définir :

25

- (B1.1) non seulement des composés chimiques capables de complexer le calcium, mais encore,
- (B1.2) des composés capables de modifier l'état de précipitation du tartre de telle manière que celui-ci reste en suspension et ne se dépose pas sur les surfaces des appareils.

30

Comme matière active de type (B1.1), on peut utiliser notamment :

- au moins un polyphosphate, possédant des anions en chaîne, de formule générale :

20



dans laquelle : M est un cation ammonium, sodium, potassium ou aluminium;  
n est un nombre variant de 2 à 10 , de préférence de 3 à 8 ;

- 5 - au moins un métaphosphate, possédant des anions cycliques, de formule générale :



dans laquelle : M a la signification donnée dans la formule (III) ; m est un nombre variant de 3 à 30, de préférence de 15 à 25 ;

- 10 - au moins un ultraphosphate, possédant des anions réticulés et/ou des anions cycliques, de formule générale :



dans laquelle : M a la signification donnée dans la formule (III) ; x est un nombre obéissant à la relation  $0 < x < 1$  ;

- 15 - des associations d'au moins un polyphosphate de formule (III) et/ou d'au moins un métaphosphate de formule (IV) avec au moins un sel de zinc ou de cuivre bivalent dérivé d'un acide minéral ou d'un acide organique, comme par exemple le sulfate de zinc, le chlorure de zinc, l'acétate de zinc, le sulfate cuivrique, le chlorure cuivrique, l'acétate cuivrique ;
- 20 - au moins un sel de zinc ou de cuivre dérivé d'un acide minéral ou d'un acide organique comme par exemple l'un des sels précités dans l'alinéa précédent;
- au moins un composé organophosphonique incluant l'acide hydroxyphosphonoacétique, l'acide 1-hydroxyéthylidène-1,1-diphosphonique et leurs sels de sodium, potassium, ammonium et aluminium ;
- 25 - au moins un mono-, di- ou triester d'acide orthophosphorique dont la partie ester dérive d'un alcool aliphatique, aromatique ou alkylaromatique ;
- au moins un sel de sodium ou de potassium d'acide éthylènediaminetétracétique (EDTA) ou d'acide nitrilotriacétique (NTA) ;
- un mélange de deux ou de plus de deux des matières actives précitées.

30 Les matières actives précitées, quand il s'agit de sel, peuvent contenir de l'eau d'hydratation ou de l'eau de constitution.

Comme matière active de type (B1.2), on peut utiliser notamment :

- un polymère dérivé de (méth)acrylate de sodium ou de potassium ;
- un copolymère dérivé d'un monomère vinylique, comme par exemple  
5 l'acrylonitrile, l'acrylamide, un (méth)acrylate d'alkyle en  $C_1 - C_4$ , l'acide fumarique ou l'acide maléique, et d'un monomère vinylsulfonique, comme par exemple l'acide vinylsulfonique ou l'acide allylsulfonique.

10 La matière active antitartre (B1) utilisée préférentiellement est choisie parmi les métaphosphates hydrophiles de type (B1.1) de formule (IV) où M représente le sodium ou le potassium et m varie de 6 à 22, et, parmi ceux-ci, l'hexamétaphosphate de sodium et l'hexamétaphosphate de potassium sont les plus préférés.

15 L'agent auxiliaire (B2), quand il est besoin d'en utiliser un, est choisi généralement parmi les sels alcalins et alcalino-terreux dérivés d'acides forts, comme par exemple l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique ou l'acide nitrique. On peut citer à titre d'exemple les chlorures, sulfates ou nitrates alcalins, en particulier de sodium, potassium ou ammonium.

20 Comme énoncé ci-avant l'ingrédient actif (B) est dispersé de façon homogène au sein de la composition organopolysiloxane durcissable (A). Ce principe actif se présente sous forme d'une poudre à température ambiante ; il est alors souhaitable que ladite poudre présente une granulométrie moyenne  
25 comprise entre 1 et 500  $\mu\text{m}$  et, de préférence, entre 20 et 200  $\mu\text{m}$ . Lorsque l'on parle d'un groupe de particules ayant une granulométrie moyenne comprise dans un intervalle donné, il faut comprendre que plus de 50 % en poids des particules a une granulométrie comprise dans l'intervalle (de 50 à 100 % en poids des particules).

30

Dans le cas préféré d'une composition polyorganosiloxane bicomposante de polyaddition, généralement on disperse d'abord l'ingrédient actif dans la

première partie renfermant les groupements alkényl-silylés et souvent le catalyseur, puis on mélange ensuite l'ensemble (première partie + ingrédient actif en dispersion) avec la seconde partie renfermant les groupements hydrogéo-silylés. Une variante de réalisation consiste à mélanger  
5 simultanément l'ingrédient actif (B) avec la première partie et la seconde partie de la composition bicomposante.

Dans les autres cas préférés de compositions organopolysiloxanes monocomposantes de type EVC de polyaddition et de type EVC faisant appel à  
10 la mise en œuvre d'une gomme, la dispersion de l'ingrédient actif est obtenue généralement en réalisant, à température ambiante et à l'abri de l'humidité de l'air, dans un mélangeur conventionnel, un empâtage à partir de la composition organopolysiloxane (A) à l'état liquide et de l'ingrédient actif à l'état solide. A titre d'exemple de mélangeurs on peut citer les malaxeurs à pale, à hélice, à  
15 bras ou à ancre, les pétrins, les mélangeurs à cylindres, les mélangeurs à vis. Les divers constituants sont incorporés dans l'appareil mélangeur dans un ordre quelconque. Il est toutefois recommandé de charger :

- s'agissant de la composition de type EVC de polyaddition : la gomme (a'), puis dans l'ordre la charge siliceuse (d'), l'ingrédient actif (B),  
20 éventuellement l'additif (e') et en dernier lieu les composés (b') et (c') ; si la composition doit être stockée avant son utilisation, il peut être souhaitable d'ajouter une quantité efficace d'un inhibiteur de l'action catalytique du platine qui disparaît à chaud lors de la vulcanisation de la composition ; on peut ainsi utiliser comme inhibiteur les mêmes composés que ceux dont on  
25 a parlé ci-avant dans le présent mémoire à propos des compositions bicomposantes de polyaddition ; l'inhibiteur, quand on en utilise un, est engagé à raison de 0,005 à 5 parties en poids, de préférence 0,01 à 3 parties en poids, pour 100 parties de gomme (a') ;
- s'agissant de la composition de type EVC : la gomme (a''), puis dans l'ordre  
30 la charge siliceuse (c''), éventuellement l'additif (d'') et/ou l'additif (e''), l'ingrédient actif (B), et en dernier lieu le composé (b'').

La présente invention, prise dans son second objet, concerne un procédé pour lutter contre la formation et le dépôt de tartre dans des appareils électroménagers en contact avec un milieu aqueux ; ce procédé est caractérisé en ce qu'il consiste à enchaîner les étapes suivantes :

- 1) réticulation ou durcissement en élastomère de la composition polyorganosiloxane (A) au sein de laquelle est dispersé l'ingrédient actif (B); puis
  - 2) immersion dans le milieu aqueux à traiter d'une quantité adaptée de l'élastomère silicone obtenu à l'issue de l'étape 1 ;
- en vue de libérer dans le milieu aqueux une quantité contrôlée de matière active antitartre.

Dans l'étape 1, la réticulation ou durcissement en élastomère est réalisée :

- soit par chauffage du système organosilicique (A) + (B) à une température allant par exemple de 80°C à 250°C pendant une durée allant par exemple de 30 secondes à 4 heures dans le cas d'un système à base d'une composition de type EVC ; ou à une température allant par exemple de 65°C à 200°C pendant une durée allant par exemple de 30 minutes à 4 heures dans le cas d'un système à base d'une composition polyorganosiloxane de polyaddition utilisant un catalyseur métallique ;
- soit en laissant reposer le système organosilicique (A) + (B) à température ambiante (23°C) et à l'humidité pendant une durée allant par exemple de 12 heures à 5 jours ou davantage dans le cas d'un système à base d'une composition polyorganosiloxane de polycondensation, un léger chauffage, par exemple à une température inférieure à 100°C, pouvant permettre d'accélérer la réticulation en élastomère.

Dans le cadre de l'étape 1, le système organosilicique (A) + (B) avant réticulation, peut être extrudé ou moulé sous la forme de modules unitaires de formes variées telles que par exemple des sphères, des cylindres, des cubes,

des films, des rubans, des cordons, lesdits modules pouvant être intégrés dans les compartiments 1 des appareils, lesdits compartiments pouvant être avantageusement constitués par des cassettes amovibles du corps de l'appareil.

5

On peut, en particulier, mouler le système organosilicique sous la forme d'un cylindre de diamètre compris par exemple entre 0,1 et 5 cm, ou sous la forme d'un parallélépipède comportant des pattes 7 et une nervure 8, tel que représenté aux figures 3, 4 et 5.

10

Plus précisément dans le cadre de l'étape 2, après réticulation ou durcissement, les modules en élastomère silicone obtenus peuvent être découpés, pour le traitement antitartre du milieu aqueux, à la longueur désirée de manière à ce qu'avantageusement chaque module unitaire formant l'agent antitartre 3 comporte une quantité suffisante de matière active antitartre pour une durée d'utilisation appropriée à l'appareil, par exemple une durée équivalente à 2 mois de service continu. Le ou les module(s) formant l'agent antitartre 3 de l'appareil, avantageusement disposé(s) dans une cassette amovible du corps de l'appareil, peut être aisément remplacé par l'utilisateur.

20

De façon surprenante, on a découvert que les systèmes organosiliciques (A) + (B) utilisés, après réticulation ou durcissement en élastomère silicone, ont des caractéristiques physiques suffisantes pour les applications envisagées dans le présent mémoire et libèrent la matière active antitartre de façon contrôlée de préférence pendant au moins 2 mois. On a constaté aussi que si l'eau ne se renouvelle pas autour de l'agent antitartre 3, ou qu'il n'y a plus d'eau autour de l'agent antitartre 3, la matrice cesse de libérer la matière active antitartre B1. Au démarrage, après un effet de surplus très court et non gênant, la matrice libère à nouveau de façon contrôlée la matière active antitartre.

30

De façon surprenante encore, on a trouvé que le système organosilicique (A) + (B), conduisant après réticulation ou durcissement en élastomère à

l'agent antitartre utilisé dans la présente invention, libère l'ingrédient actif antitartre suivant une cinétique sensiblement d'ordre zéro et de façon continue, et cela jusqu'à ce qu'au moins 50 % en poids de l'ingrédient soit libéré. L'avantage considérable apporté par ce système organosilicique est donc qu'il

5 est très facile d'extrapoler la diffusion continue de l'ingrédient actif après une mesure de la quantité libérée représentant 10 à 15 % en poids de l'ingrédient actif initial puisque l'on sait que la cinétique de diffusion est sensiblement d'ordre zéro et qu'au moins 50 % de l'ingrédient actif sera libéré suivant cette cinétique.

10

On pense que, en dépit de sa très faible solubilité dans l'élastomère silicone, l'ingrédient actif (B) est libéré au cours du temps non par un mécanisme de diffusion au sein de l'élastomère, mais selon un mécanisme de microcraquelures qui peut être décomposé en quatre étapes suivantes : (i)

15 pénétration de l'eau dans l'élastomère silicone, (2i) hydratation des particules élémentaires de l'ingrédient (B), (3i) déchirure interne du matériau silicone sous l'action de la pression osmotique générée par les grains et (4i) élution de l'ingrédient actif. Ce système présente l'avantage de permettre le contrôle de la libération de l'ingrédient actif par la maîtrise de paramètres fondamentaux tels

20 que notamment la granulométrie (g) des particules de l'ingrédient actif, le taux (t) de l'ingrédient actif au sein de l'élastomère silicone et la quantité d'élastomère immergée dans le milieu aqueux. Plus (g) est petit et plus la vitesse de libération est faible. Plus (t) est grand et plus le flux d'ingrédient actif vers le milieu aqueux récepteur est grand ; à noter que lorsque le taux se situe

25 au-dessus de 50 % en volume, d'une part la réalisation de l'empâtage devient difficile et d'autre part on se situe dans la zone dite de percolation marquée par l'apparition de chemins préférentiels lors de l'élution, du fait de la très grande proximité des grains de l'ingrédient actif.

30

Les exemples donnés ci-après illustrent l'invention de façon non limitative. Dans tout ce qui suit, les % et parties sont en poids, sauf mentions contraires.

Exemple 1 :

1. Préparation du système organosilicique conduisant à l'agent antitartre utilisé  
5 dans la présente invention par mise en œuvre d'une composition organopolysiloxane bicomposante, réticulant par des réactions de polyaddition :

10 1.1- Préparation de la composante n° 1 : on homogénéise à température ambiante (23°C) dans un malaxeur les constituants suivants :

- (a1) : 25 parties de résine silicone comportant 40 % molaire de motifs  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ , 6 % molaire de motifs  $(\text{CH}_3)(\text{CH}_2 = \text{CH})\text{SiO}_{2/2}$  et 53,5 % molaire de motifs  $\text{SiO}_{4/2}$  et contenant 0,06 fonction vinyle pour 100g de résine ;

15 - (a2) : 75 parties d'une huile polydiméthylsiloxane bloquée à chacune des extrémités de sa chaîne par un motif  $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2 = \text{CH})\text{SiO}_{1/2}$  ; la viscosité de cette huile est de 3500 mPa.s à 25°C, et elle contient 0,0073 fonction vinyle pour 100g ;

20 - (c) : 40 ppm calculés en poids, par rapport à l'ensemble (a1) + (a2) + (b) (Cf. ci-après), de platine métal apporté par une solution à 0,25 % d'acide chloroplatinique préparée par agitation à température ambiante de 0,6 partie d'acide hexachloroplatinique, 10 parties d'isopropanol, 55 parties de xylène et 6 parties de tétraméthyl-1,1,3,3 divinyl-1,3 disiloxane.

25

1.2- Préparation de la composante n° 2 : on homogénéise à température ambiante (23°C) dans un malaxeur les constituants suivants :

30 - (b) : 41 parties de résine silicone liquide hydrogénée, de viscosité 500 mPa.s à 25°C, préparée par hydrolyse de silicate d'éthyle et de  $(\text{CH}_3)_2\text{HSiCl}$  en des quantités correspondant à une mole de silicate pour deux moles de  $(\text{CH}_3)_2\text{HSiCl}$  en solution dans le toluène ; cette résine présente donc un rapport molaire théorique de motifs

(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>HSiO<sub>1/2</sub> / SiO<sub>4/2</sub> de 2 et un rapport molaire réel de 2,23, et elle contient 0,93 fonction SiH pour 100g de résine ;

- 14,75 parties de la résine (a1) de la composante n° 1 ; et
- 44,25 parties de l'huile vinylée (a2) de la composante n° 1.

5

1.3- Préparation du système organosilicique conduisant à l'agent antitartre utilisé dans la présente invention :

le système organosilicique conduisant à l'agent antitartre utilisé dans la présente invention est obtenu par mélange, à température ambiante, de 65,4 parties de la composante n° 1 à 6,6 parties de la composante n° 2 et à 18 parties d'hexamétaphosphate de sodium. Ce mélange est réalisé à l'aide d'un malaxeur en opérant sous une pression de réduite de 100.10<sup>2</sup> Pa et l'agitation est maintenue pendant 30 minutes de manière à bien disperser l'hexamétaphosphate de sodium.

10

15

L'hexamétaphosphate de sodium utilisé présente les caractéristiques granulométriques suivantes :

<u>Tamis (µm)</u>	<u>Refus cumulés (% en poids)</u>
800	0,02
315	15,4
150	54,1
80	75,4

20

Le mélange obtenu est ensuite coulé dans un moule métallique préchauffé à 150°C. Le moule est de forme cylindrique avec un diamètre intérieur de 1,7 cm et une hauteur de 7 cm. Après remplissage, le moule est aussitôt placé dans une étuve à 150°C, pendant 1 heure. Après refroidissement et démoulage, le système organosilicique réticulé en élastomère, contenant l'hexamétaphosphate de sodium, est découpé en cylindres unitaires de 1 cm de hauteur, dénommés dans ce qui suit : matrices cylindriques.

25

2. Protocole expérimental de la mesure de la cinétique d'éluion dans l'eau :

5 Chaque matrice cylindrique, contenant 20 % en poids d'hexamétaphosphate de sodium, est immergée dans un récipient fermé contenant 400 ml d'eau distillée ; le récipient est équipé d'une agitation magnétique et il est plongé lui-même dans un bain d'eau thermostaté à 35°C.

Les caractéristiques de la matrice cylindrique immergée sont :

- 10 . diamètre : 1,7 cm,
- . hauteur : 1 cm,
- . masse totale : 2,64 g,
- . quantité initiale (Q0) d'hexamétaphosphate de sodium : 0,528 g.

15 La quantité d'hexamétaphosphate de sodium libérée est suivie par dosage conductimétrique selon la méthode décrite ci-après. La mesure est réalisée avec un conductimètre / résistivimètre TACUSSEL<sup>®</sup> de type CDRV 62 équipé d'une cellule RADIOMETER COPENHAGEN TE 100. Au moment de la mesure, la cellule est immergée dans le milieu de libération à 35°C et sous agitation modérée (agitateur magnétique). On lit la conductivité en milli  
20 Siemens (m S) que l'on convertit en mg d'hexamétaphosphate de sodium par ml de solution à l'aide d'une courbe d'étalonnage préalablement établie avec des solutions aqueuses d'hexamétaphosphate de 5 mg/l à 2500 mg/l. Les valeurs obtenues sont corrigées pour tenir compte de l'évolution de la conductivité des solutions d'hexamétaphosphate de sodium à 35°C en fonction  
25 du temps. Cela permet de déterminer à un instant donné la concentration du milieu de libération en matière antitartre et de calculer la quantité de matière antitartre libérée.

30 Le dosage réalisé permet de tracer la courbe  $Q / Q_0 = f(t)$ , où  $Q_0$  représente la quantité initiale en hexamétaphosphate de sodium et  $Q$  la quantité cumulée en hexamétaphosphate de sodium libérée à l'instant  $t$ . La courbe  $Q / Q_0 = f(t)$  est reportée sur la figure 7 donnée en annexe.

Exemple 2 :

1. Préparation du système organosilicique conduisant à l'agent antitartre utilisé  
5 dans la présente invention par mise en œuvre d'une composition organopolysiloxane monocomposante de type EVC :

On mélange intimement à l'aide d'un malaxeur à bras les constituants suivants :

- 10 - (a'') : 100 parties d'une gomme (diméthyl)(méthylvinyl)polysiloxane bloquée à chacune de ses extrémités par un motif triméthylsiloxy, comprenant dans sa chaîne 720 ppm de groupes vinyles, de viscosité 10 millions de m.Pa.s à 25°C ;
- 15 - (c'') : 40 parties de silice de combustion traitée D4 (octaméthylcyclotétrasiloxane) de surface spécifique BET de 300 m<sup>2</sup>/g ;
- (d'') : 3 parties d'un diméthylpolysiloxane linéaire bloqué à ses deux extrémités par des groupements diméthylhydroxysiloxy de viscosité 50 m.Pa.s à 25°C ; et
- 20 - (e'') : 0,6 parties de gomme méthacyloxypropyltriméthoxysilane.

Le mélange est arrêté 30 minutes après la fin de l'introduction de la charge (c''). On enlève du malaxeur la composition homogène venant d'être préparée et qui est appelée mélange-maître (MM).

- 25 On transfère le MM sur un mélangeur à 2 cylindres écartés de 1 mm, pour incorporer :
- 100 parties de MM,
- 54 parties d'hexaméthaphosphate de sodium ayant les caractéristiques granulométriques indiquées ci-avant dans l'exemple 1 : cette introduction  
30 est réalisée, progressivement, sur une période de 20 minutes ; et ensuite :
- 1,93 parties de peroxyde de dichloro-2,4 benzoyle (catalyseur (b'')) : cette incorporation est réalisée pendant 2 minutes.

La composition catalysée se détache aisément des cylindres du mélangeur. En réglant l'écartement des cylindres à 10 mm et leur largeur à 200 mm, on réalise des ébauches de dimensions 200 mm × 200 mm × 10 mm qui sont  
5 ensuite introduites dans un moule ayant les mêmes dimensions, puis soumises à une température de 115°C et à l'action d'une presse à plateau développant une pression de 10 MPa. Les plaques moulées ainsi obtenues sont ensuite recuites pendant 4 heures à 200°C. Après refroidissement et  
10 démoulage, le système organosilicique réticulé en élastomère, contenant l'hexamétaphosphate de sodium et se présentant sous forme de plaques, est découpé en parallélépipèdes de dimensions 35 mm × 10 mm × 10 mm, dénommées dans ce qui suit : matrice parallélépipédique.

## 2. Protocole expérimental de la mesure de la cinétique d'éluion dans l'eau :

15 La matrice parallélépipédique testée, contenant 34,6 % en poids d'hexamétaphosphate de sodium, est immergée dans un récipient fermé contenant 100 ml d'eau distillée ; le récipient est équipé d'une agitation magnétique et il est plongé lui-même dans un bain d'eau thermostaté à  
20 35°C.

La quantité d'hexamétaphosphate de sodium libérée est suivie par dosage conductimétrique selon la méthode décrite dans l'exemple 1. Ce dosage permet de tracer la courbe  $Q/Q_0 = f(t)$ , pour laquelle la quantité initiale  $Q_0$  en hexamétaphosphate de sodium est égale à 1,88 g dans le cas de la  
25 matrice testée ici (ayant une masse totale de 5,43g) et  $Q$  la quantité cumulée en hexamétaphosphate de sodium libérée à l'instant  $t$ . La courbe obtenue est reportée sur la figure 8 donnée en annexe.

## POSSIBILITES D'APPLICATION INDUSTRIELLE

30 L'invention trouve son application dans le domaine des appareils électroménagers.

## REVENDICATIONS

1. Appareil électroménager, en contact avec un milieu aqueux, comportant un circuit d'eau traversant au moins partiellement une cassette amovible contenant un agent antitartre, l'agent antitartre étant obtenu par réticulation ou durcissement d'un système organosilicique à action antitartre comprenant:

un ingrédient (A) consistant en une composition polyorganosiloxane, durcissable en un élastomère silicone à température ambiante (23°C) ou sous l'effet d'une température supérieure à la température ambiante, perméable à la vapeur d'eau; et

un ingrédient (B), hydrophile et osmotiquement actif, consistant en une matière active antitartre (B1) prise seule ou en association avec un agent auxiliaire hydrophile (B2), dispersé de façon homogène au sein de l'ingrédient (A);

ladite matière active antitartre (B1) étant libérée au cours du temps, dans un milieu aqueux, hors de l'ingrédient (A) durci en élastomère, selon une cinétique sensiblement d'ordre zéro.

2. L'appareil électroménager selon la revendication 1, dans lequel le système organosilicique à action antitartre comporte de 5 à 50 % en poids de matière active (B1), par rapport au poids d'un ensemble constitué de l'ingrédient (A) et de la matière active antitartre (B1).

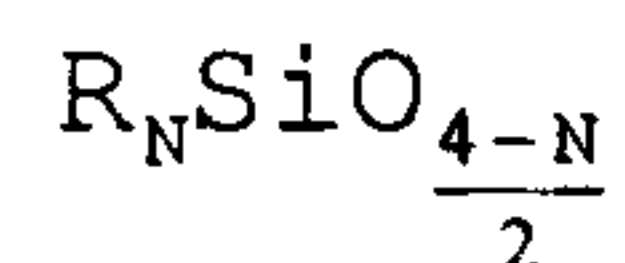
3. L'appareil électroménager selon la revendication 1, dans lequel le système organosilicique à action antitartre comporte de 5 à 50 % en poids de matière active (B1) et d'un agent auxiliaire (B2), par rapport au poids d'un ensemble constitué de l'ingrédient (A), de la matière active antitartre (B1) et de l'agent auxiliaire (B2).

4. L'appareil électroménager selon la revendication 1, dans lequel la composition polyorganosiloxane durcissable en élastomère silicone renferme

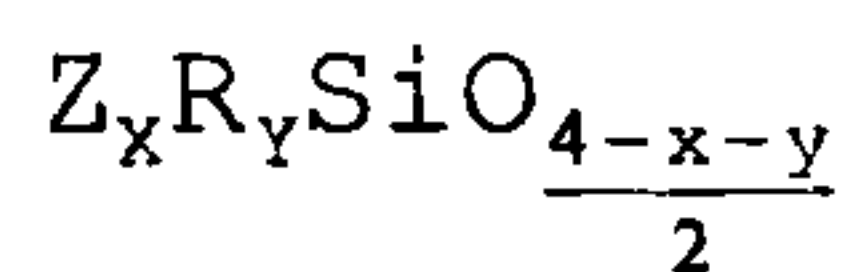
un constituant principal formé d'au moins un polyorganosiloxane et d'un catalyseur.

5. L'appareil électroménager selon la revendication 1, dans lequel la composition polyorganosiloxane durcissable en élastomère silicone renferme de plus au moins un composé pris dans le groupe formé par : des charges renforçantes, des charges semi-renforçantes, des charges de bourrage, des charges servant à adapter une rhéologie de compositions durcissables, des agents de réticulation, des agents d'adhérence, des agents plastifiants, des agents inhibiteurs du catalyseur, et des agents de coloration.

6. L'appareil électroménager selon l'une quelconque des revendications 4 et 5, dans lequel la composition polyorganosiloxane durcissable en élastomère silicone est constitué de l'un de : motifs siloxyles de formule générale:



et de : de motifs siloxyles de formule:



avec :

R représentant des groupements de nature hydrocarbonée non hydrolysable, parmi : un radical alkyle, halogénoalkyle ayant de 1 à 5 atomes de carbone et comportant de 1 à 6 atomes dans le groupe contenant chlore et fluor; des radicaux cycloalkyles et halogénocycloalkyles ayant de 3 à 8 atomes de carbone et contenant de 1 à 4 atomes dans le groupe contenant chlore et fluor; des radicaux aryles, alkylaryles et halogénoaryles ayant de 6 à 8 atomes de carbone et contenant de 1 à 4 atomes dans le groupe contenant chlore et fluor; et des radicaux cyanoalkyles ayant de 3 à 4 atomes de carbone;

z représentant un atome d'hydrogène, un groupement alkényle en C2 - C6, un groupement hydroxyle, un atome hydrolysable, un groupement hydrolysable;

n, x et y sont des nombres entiers compris entre 0 et 3; et une somme (x + y) étant comprise entre 1 et 3.

7. L'appareil électroménager selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, dans lequel la composition polyorganosiloxane est une composition bicomposante, réticulant à température ambiante ou à la chaleur par des réactions de polyaddition, comprenant:

100 parties en poids d'huile polydiorganosiloxane linéaire (a) bloquée à chaque extrémité de chaîne par un motif vinyldiorganosilyle dont des radicaux organiques liés aux atomes de silicium sont choisis parmi des radicaux méthyle, éthyle, et phényle, au moins 60 % molaire de ces radicaux étant des radicaux méthyle, et présentant une viscosité allant de 400 à 50 000 mPa.s à 25°C;

au moins un polyorganohydrogénosiloxane (b) choisi parmi des homopolymères et des copolymères linéaires, cycliques ou en réseau, présentant en moyenne par molécule au moins 3 atomes d'hydrogène liés à des atomes de silicium différents et dont des radicaux organiques liés aux atomes de silicium sont choisis parmi des radicaux méthyle et éthyle, 60 % molaire au moins de ces radicaux étant des radicaux méthyle, et présentant une viscosité allant de 10 à 5 000 mPa.s à 25°C, ledit au moins un polyorganohydrogénosiloxane (b) étant utilisé en quantité telle qu'un rapport molaire de fonctions hydrure dudit au moins un polyorganohydrogénosiloxane (b) sur des groupes vinyle de ladite huile polydiorganosiloxane linéaire (a) est compris entre 1,1 et 4;

une quantité catalytiquement efficace d'un catalyseur (c) au platine; et de 0 à 120 parties en poids d'au moins une charge siliceuse (d) pour 100 parties en poids d'un ensemble comprenant (a) et (b).

8. L'appareil électroménager selon la revendication 7, dans lequel jusqu'à 50 % en poids de ladite huile polydiorganosiloxane linéaire (a) est remplacé par un copolymère en réseau comportant des motifs triméthylsiloxyles, méthylvinylsiloxyles et  $\text{SiO}_{4/2}$  dans lequel 2,5 à 10 % molaire

des atomes de silicium comportant un groupe vinyle et dans lequel un rapport molaire de groupes triméthylsiloxyles au groupe  $\text{SiO}_{4/2}$  est compris entre 0,5 et 1.

5           9.       L'appareil électroménager selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, dans lequel la composition polyorganosiloxane est une composition monocomposante, réticulant à la chaleur par des réactions de polyaddition, comprenant:

10           100 parties en poids d'une gomme polydiorganosiloxane (a') choisie parmi un homopolymère et un copolymère linéaire présentant en moyenne par molécule au moins 2 groupes vinyliques liés à des atomes de silicium différents, situés dans la chaîne et/ou en bouts de chaîne, dont les autres radicaux organiques liés aux atomes de silicium sont choisis parmi les radicaux méthyle, éthyle, phényle, au moins 60 % molaire de ces autres radicaux étant des radicaux méthyle, et ladite gomme présentant une viscosité d'au moins 500.000 mPa.s à 25°C;

20           au moins un polyorganohydrogénéosiloxane (b') choisi parmi des homopolymères et des copolymères linéaires, cycliques ou en réseau, présentant en moyenne par molécule au moins 3 atomes d'hydrogène liés à des atomes de silicium différents et dont les radicaux organiques liés aux atomes de silicium sont choisis parmi des radicaux méthyle, éthyle et phényle, 60 % molaire au moins de ces radicaux étant des radicaux méthyle, et présentant une viscosité allant de 10 à 5 000 mPa.s à 25°C, ledit au moins un polyorganohydrogénéosiloxane (b') étant utilisé en quantité telle qu'un rapport molaire de fonctions hydrures dudit au moins un polyorganohydrogénéosiloxane (b') sur les groupes vinyliques de ladite gomme polydiorganosiloxane (a') est compris entre 0,4 et 10;

25           une quantité catalytiquement efficace d'un catalyseur (c') au platine; et de 0,5 à 120 parties en poids d'au moins une charge siliceuse (d') pour 30 100 parties en poids d'un ensemble constituée ensemble de (a') et (b').

10. L'appareil électroménager selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, dans lequel la composition polyorganosiloxane est une composition monocomposante de type EVC, comprenant :

5 100 parties en poids d'une gomme polydiorganosiloxane (a'') choisie parmi un homopolymère et un copolymère linéaire présentant en moyenne par molécule au moins 2 groupes vinyliques liés à des atomes de silicium différents, situés dans la chaîne et/ou en bouts de chaîne, dont les autres radicaux organiques liés aux atomes de silicium sont choisis parmi les radicaux méthyle, éthyle et phényle, au moins 60 % molaire de ces autres radicaux étant des radicaux méthyle, et ladite gomme polydiorganosiloxane (a'') présentant une viscosité d'au moins 1 million de mPa.s à 25°C;

de 0,1 à 7 parties en poids d'un peroxyde organique (b''); et

de 0,5 à 120 parties en poids d'au moins une charge siliceuse(c'') pour 100 parties en poids de ladite gomme polydiorganosiloxane (a'').

15

11. L'appareil électroménager selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel la matière active antitartre (B1) est choisie parmi des métaphosphates hydrophiles de type (B1.1) de formule  $M_m(PO_3)_m$  où M représente l'un de : sodium et : potassium, m variant de 6 à 22.

20

12. L'appareil électroménager selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel la composition polyorganosiloxane (A) est réticulée ou durcie en un élastomère silicone.

25

13. L'appareil électroménager selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce qu'il s'agit de l'un de : un fer à vapeur, un générateur de vapeur, un nettoyeur vapeur, un four vapeur, un cuiseur vapeur, un stérilisateur, un jet dentaire, une fontaine distribuant de l'eau froide, une fontaine distribuant de l'eau chaude, une cafetière, une théière, une machine à laver la vaisselle, et une machine à laver le linge.

30

14. Un procédé pour lutter contre une formation et un dépôt de tartre dans un appareil électroménager selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce qu'il consiste à enchaîner les étapes suivantes:

5 1) une réticulation ou durcissement en élastomère de la composition polyorganosiloxane (A) au sein de laquelle est dispersé l'ingrédient (B); et

2) une immersion dans le milieu aqueux à traiter d'une quantité adaptée de l'élastomère silicone obtenu à l'issue de l'étape 1;

10 en vue de libérer dans le milieu aqueux une quantité contrôlée de matière active antitartre.

15 15. Le procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que l'appareil électroménager en contact avec un milieu aqueux est sélectionné dans le groupe constitué de : fers à vapeur, générateurs de vapeur, nettoyeurs vapeur, fours vapeur, cuiseurs vapeur, stérilisateurs, jets dentaires, fontaines distribuant de l'eau froide, fontaines distribuant de l'eau chaude, cafetières, théières, machines à laver la vaisselle, et machines à laver le linge.

20 16. Cassette amovible pour appareil électroménager comportant un circuit d'eau, ladite cassette formant un compartiment dans lequel est disposé un agent antitartre, ladite cassette comportant un orifice d'arrivée d'eau et un orifice de sortie d'eau, ladite cassette étant caractérisée en ce que l'agent antitartre est obtenu par réticulation ou durcissement d'un système organosilicique à action antitartre comprenant un ingrédient (A) consistant en  
25 une composition polyorganosiloxane, durcissable en un élastomère silicone à température ambiante ou sous l'effet d'une température supérieure à la température ambiante, perméable à la vapeur d'eau; et un ingrédient (B), qui est hydrophile et osmotiquement actif, consistant en une matière active antitartre (B1) prise seule ou en association avec un agent auxiliaire hydrophile  
30 (B2), dispersé de façon homogène au sein de l'ingrédient (A), ladite matière active antitartre (B1) étant libérée au cours du temps, dans un milieu aqueux,

hors de l'ingrédient (A) durci en élastomère, selon une cinétique sensiblement d'ordre zéro.

17. La cassette selon la revendication 16, dans laquelle ledit  
5 ingrédient (B) comporte de 5 à 50 % en poids de matière active (B1) par rapport au poids d'un ensemble constitué de (A) et (B1).

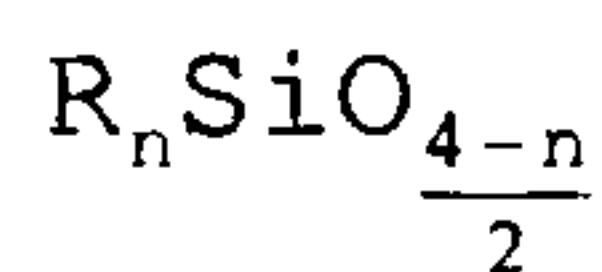
18. La cassette selon la revendication 16, dans laquelle ledit  
10 ingrédient (B) comporte de 5 à 50 % en poids de matière active (B1) et d'un agent auxiliaire (B2) par rapport au poids d'un ensemble constitué de (A), (B1) et (B2).

19. La cassette selon la revendication 16, dans laquelle la  
15 composition polyorganosiloxane durcissable en élastomère silicone renferme un constituant principal formé d'au moins un polyorganosiloxane et d'un catalyseur.

20. La cassette selon la revendication 19, dans laquelle la  
20 composition polyorganosiloxane durcissable en élastomère silicone renferme de plus au moins un composé pris dans le groupe formé par : des charges renforçantes, des charges semi-renforçantes, des charges de bourrage, des charges servant à adapter une rhéologie de compositions durcissable, des agents de réticulation, des agents d'adhérence, des agents plastifiants, des agents inhibiteurs du catalyseur, et des agents de coloration.

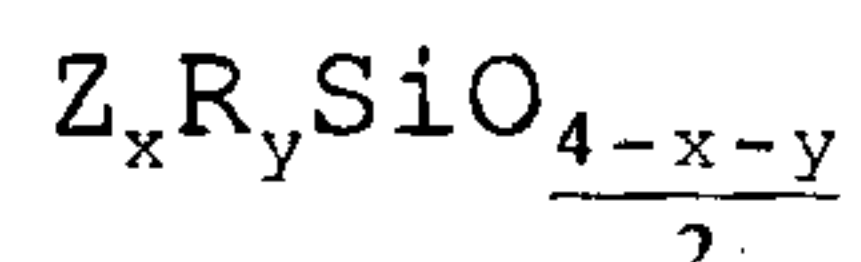
25

21. La cassette selon l'une quelconque des revendications 19 et 20, dans laquelle ledit au moins un polyorganosiloxane est constitué de l'un de : motifs siloxyles de formule générale:



30

et de : de motifs siloxyles de formule:



avec :

R représentant des groupements de nature hydrocarbonée non hydrolysable, parmi : un radical alkyle, halogénoalkyle ayant de 1 à 5 atomes de carbone et comportant de 1 à 6 atomes dans le groupe contenant chlore et fluor; des radicaux cycloalkyles et halogénocycloalkyles ayant de 3 à 8 atomes de carbone et contenant de 1 à 4 atomes dans le groupe contenant chlore et fluor; des radicaux aryles, alkylaryles et halogénoaryles ayant de 6 à 8 atomes de carbone et contenant de 1 à 4 atomes dans le groupe contenant chlore et fluor; et des radicaux cyanoalkyles ayant de 3 à 4 atomes de carbone;

z représentant un atome d'hydrogène, un groupement alkényle en C2-C6, un groupement hydroxyle, un atome hydrolysable, un groupement hydrolysable;

n, x et y sont des nombres entiers compris entre 0 et 3; et une somme (x + y) étant comprise entre 1 et 3.

22. La cassette selon l'une quelconque des revendications 19 à 21, dans laquelle la composition polyorganosiloxane est une composition bicomposante, réticulant à température ambiante ou à la chaleur par des réactions de polyaddition, comprenant:

100 parties en poids d'huile polydiorganosiloxane linéaire (a) bloquée à chaque extrémité de chaîne par un motif vinyldiorganosilyle dont des radicaux organiques liés aux atomes de silicium sont choisis parmi des radicaux méthyle, éthyle, et phényle, au moins 60 % molaire de ces radicaux étant des radicaux méthyle, et présentant une viscosité allant de 400 à 50 000 mPa.s à 25°C;

au moins un polyorganohydrogénosiloxane (b) choisi parmi des homopolymères et des copolymères linéaires, cycliques ou en réseau, présentant en moyenne par molécule au moins 3 atomes d'hydrogène liés à des atomes de silicium différents et dont des radicaux organiques liés aux atomes de silicium sont choisis parmi des radicaux méthyle et éthyle, 60 %

molaire au moins de ces radicaux étant des radicaux méthyle, et présentant une viscosité allant de 10 à 5 000 mPa.s à 25°C, ledit au moins un polyorganohydrogénosiloxane (b) étant utilisé en quantité telle qu'un rapport molaire de fonctions hydrure dudit au moins un polyorganohydrogénosiloxane (b) sur des groupes vinyle de ladite huile polydiorganosiloxane linéaire (a) est compris entre 1,1 et 4;

une quantité catalytiquement efficace d'un catalyseur (c) une au platine; et

de 0 à 120 parties en poids d'au moins une charge siliceuse (d) pour 100 parties en poids d'un ensemble comprenant (a) et (b).

23. La cassette selon la revendication 22, dans laquelle jusqu'à 50 % en poids de ladite huile polydiorganosiloxane linéaire (a) est remplacé par un copolymère en réseau comportant des motifs triméthylsiloxyles, méthylvinylsiloxyles et  $\text{SiO}_{4/2}$  dans lequel 2,5 à 10 % molaire des atomes de silicium comportant un groupe vinyle et dans lequel un rapport molaire de groupes triméthylsiloxyles au groupe  $\text{SiO}_{4/2}$  est compris entre 0,5 et 1.

24. La cassette selon l'une quelconque des revendications 19 à 21, dans laquelle la composition polyorganosiloxane est une composition monocomposante, réticulant à la chaleur par des réactions de polyaddition (compositions dites de type EVC de polyaddition), comprenant:

100 parties en poids d'une gomme polydiorganosiloxane (a') choisie parmi un homopolymère et un copolymère linéaire présentant en moyenne par molécule au moins 2 groupes vinyliques liés à des atomes de silicium différents, situés dans la chaîne et/ou en bouts de chaîne, dont les autres radicaux organiques liés aux atomes de silicium sont choisis parmi les radicaux méthyle, éthyle, phényle, au moins 60 % molaire de ces autres radicaux étant des radicaux méthyle, et ladite gomme présentant une viscosité d'au moins 500.000 mPa.s à 25°C;

au moins un polyorganohydrogénosiloxane (b') choisi parmi des homopolymères et des copolymères linéaires, cycliques ou en réseau,

présentant en moyenne par molécule au moins 3 atomes d'hydrogène liés à des atomes de silicium différents et dont les radicaux organiques liés aux atomes de silicium sont choisis parmi des radicaux méthyle, éthyle et phényle, 60 % molaire au moins de ces radicaux étant des radicaux méthyle, et

5 présentant une viscosité allant de 10 à 5 000 mPa.s à 25°C, ledit au moins un polyorganohydrogénosiloxane (b') étant utilisé en quantité telle qu'un rapport molaire de fonctions hydrures dudit au moins un polyorganohydrogénosiloxane (b') sur les groupes vinyle de ladite gomme polydiorganosiloxane (a') est compris entre 0,4 et 10;

10 une quantité catalytiquement efficace d'un catalyseur (c') au platine; et de 0,5 à 120 parties en poids d'au moins une charge siliceuse (d') pour 100 parties en poids d'un ensemble constituée ensemble de (a') et (b').

25. La cassette selon l'une quelconque des revendications 19 à 21, dans laquelle la composition polyorganosiloxane est une composition monocomposante de type EVC, comprenant :

100 parties en poids d'une gomme polydiorganosiloxane (a'') choisie parmi un homopolymère et un copolymère linéaire présentant en moyenne par molécule au moins 2 groupes vinyliques liés à des atomes de silicium différents, situés dans la chaîne et/ou en bouts de chaîne, dont les autres radicaux organiques liés aux atomes de silicium sont choisis parmi les radicaux méthyle, éthyle et phényle, au moins 60 % molaire de ces autres radicaux étant des radicaux méthyle, et ladite gomme polydiorganosiloxane (a'') présentant une viscosité d'au moins 1 million de mPa.s à 25°C;

25 de 0,1 à 7 parties en poids d'un peroxyde organique (b''); et de 0,5 à 120 parties en poids d'au moins une charge siliceuse (c'') pour 100 parties en poids de ladite gomme polydiorganosiloxane (a'').

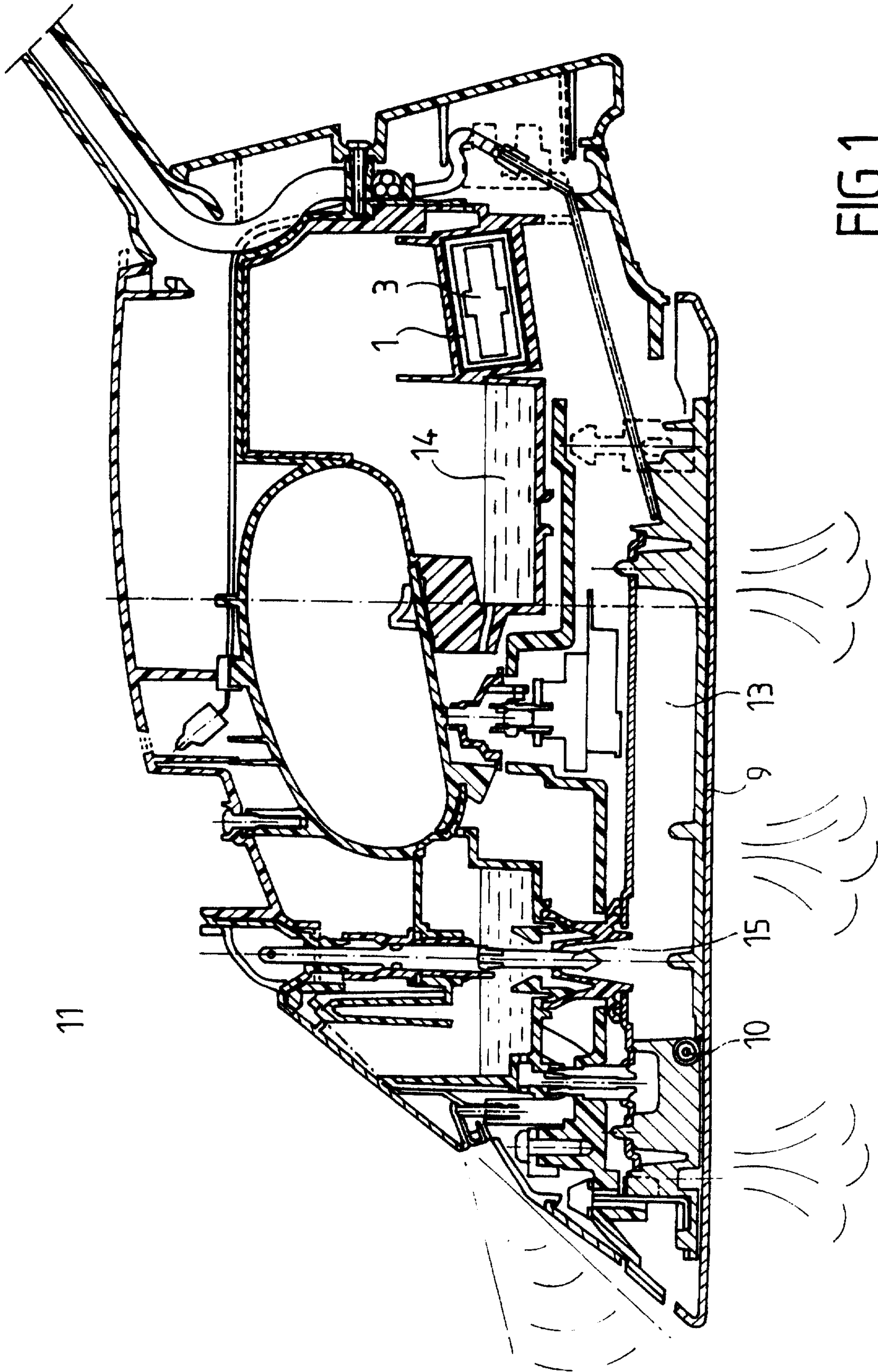
26. La cassette selon l'une quelconque des revendications 16 à 25, dans laquelle la matière active antitartre (B1) est choisie parmi des métaphosphates hydrophiles de type (B1.1) de formule  $M_m (PO_3)_m$  où M représente l'un de : sodium et : potassium, m variant de 6 à 22.

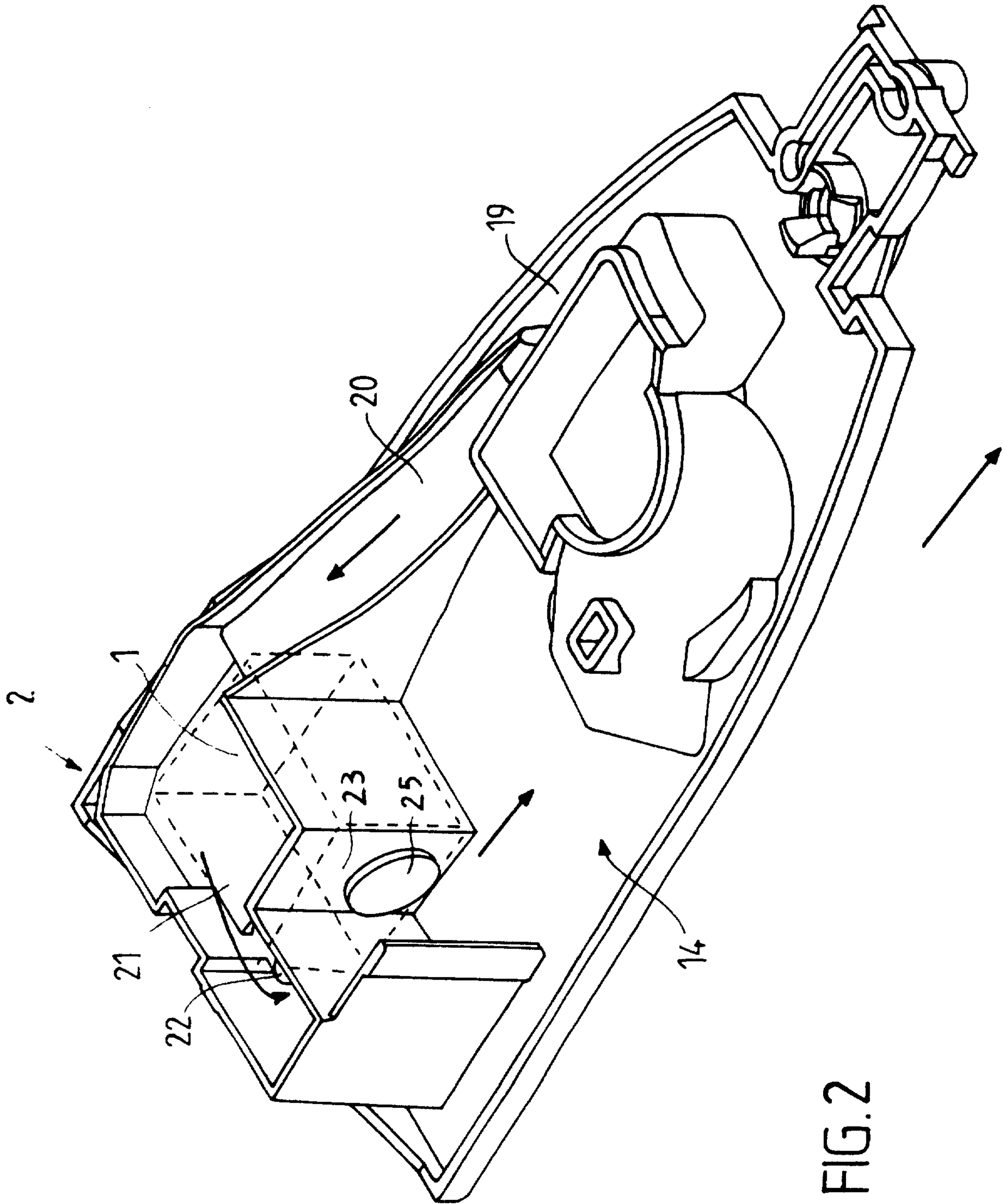
27. La cassette selon l'une quelconque des revendications 16 à 26, dans laquelle la composition polyorganosiloxane (A) est réticulée ou durcie en un élastomère silicone.

5

28. La cassette selon l'une des revendications 16 à 27, pour mise en place dans un appareil électroménager choisi parmi un fer à vapeur, un générateur de vapeur, un nettoyeur vapeur, un four vapeur, un cuiseur vapeur, un stérilisateur, un jet dentaire, une fontaine distribuant de l'eau froide, une fontaine distribuant de l'eau chaude, une cafetière, une théière, d'une machine à laver la vaisselle, et une machine à laver le linge.

10





3/7

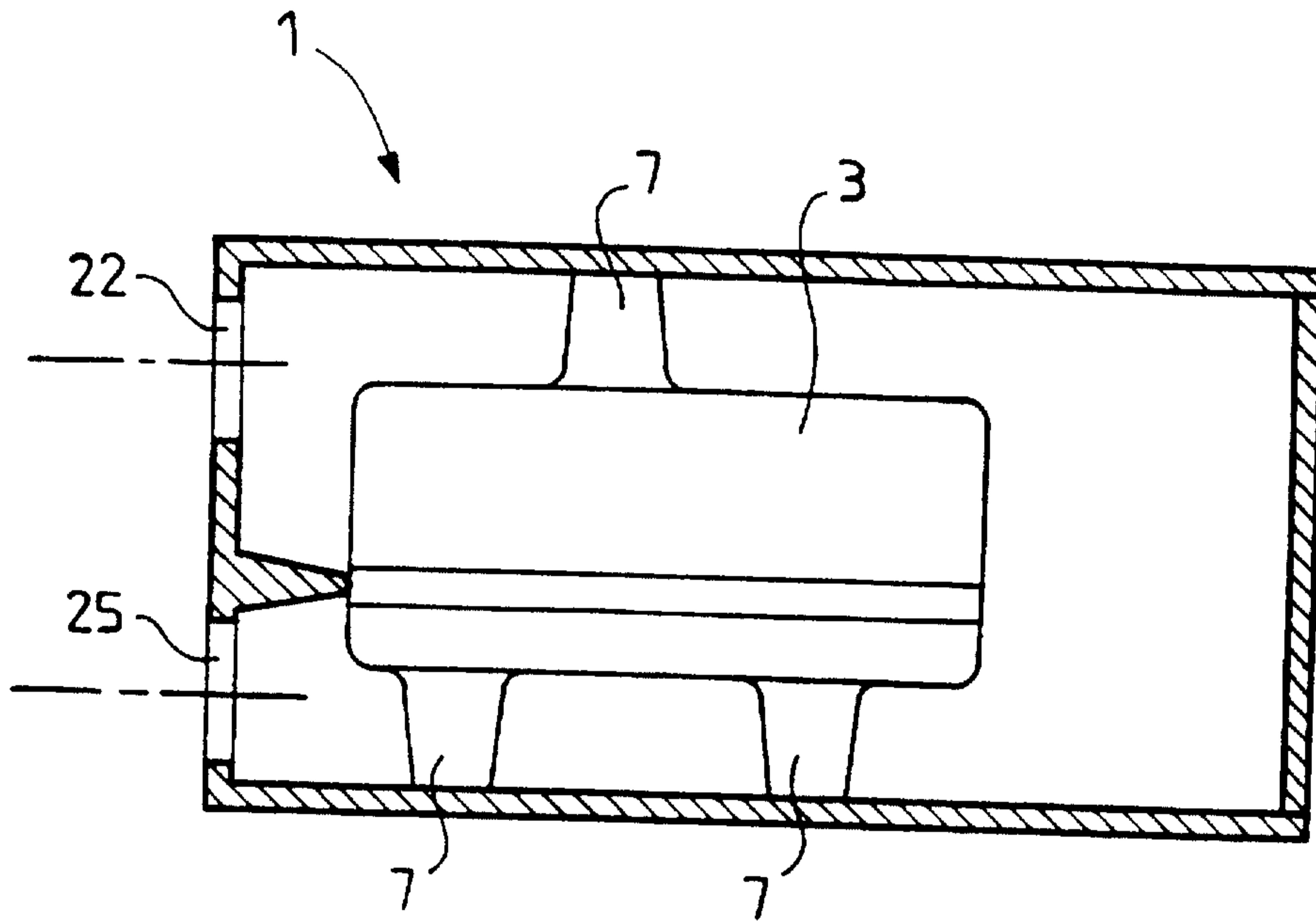


FIG. 3

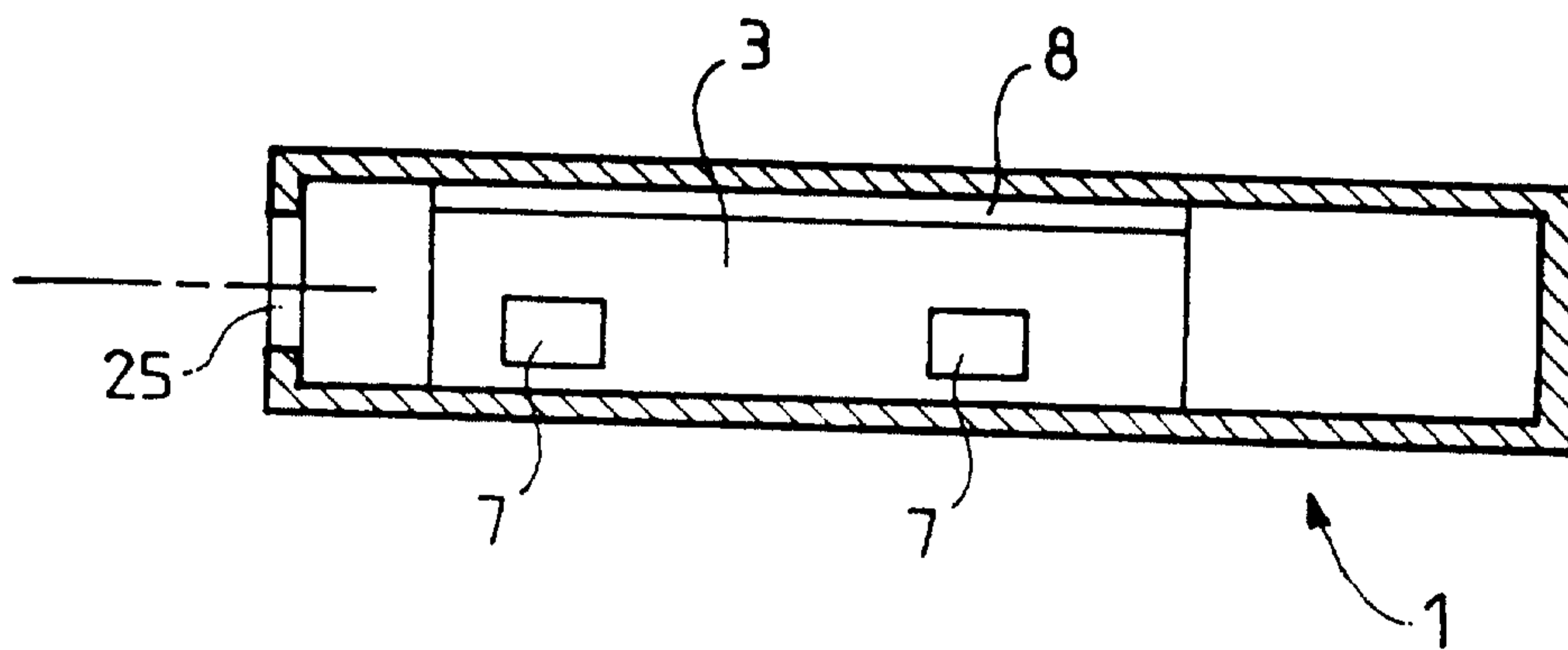


FIG. 4

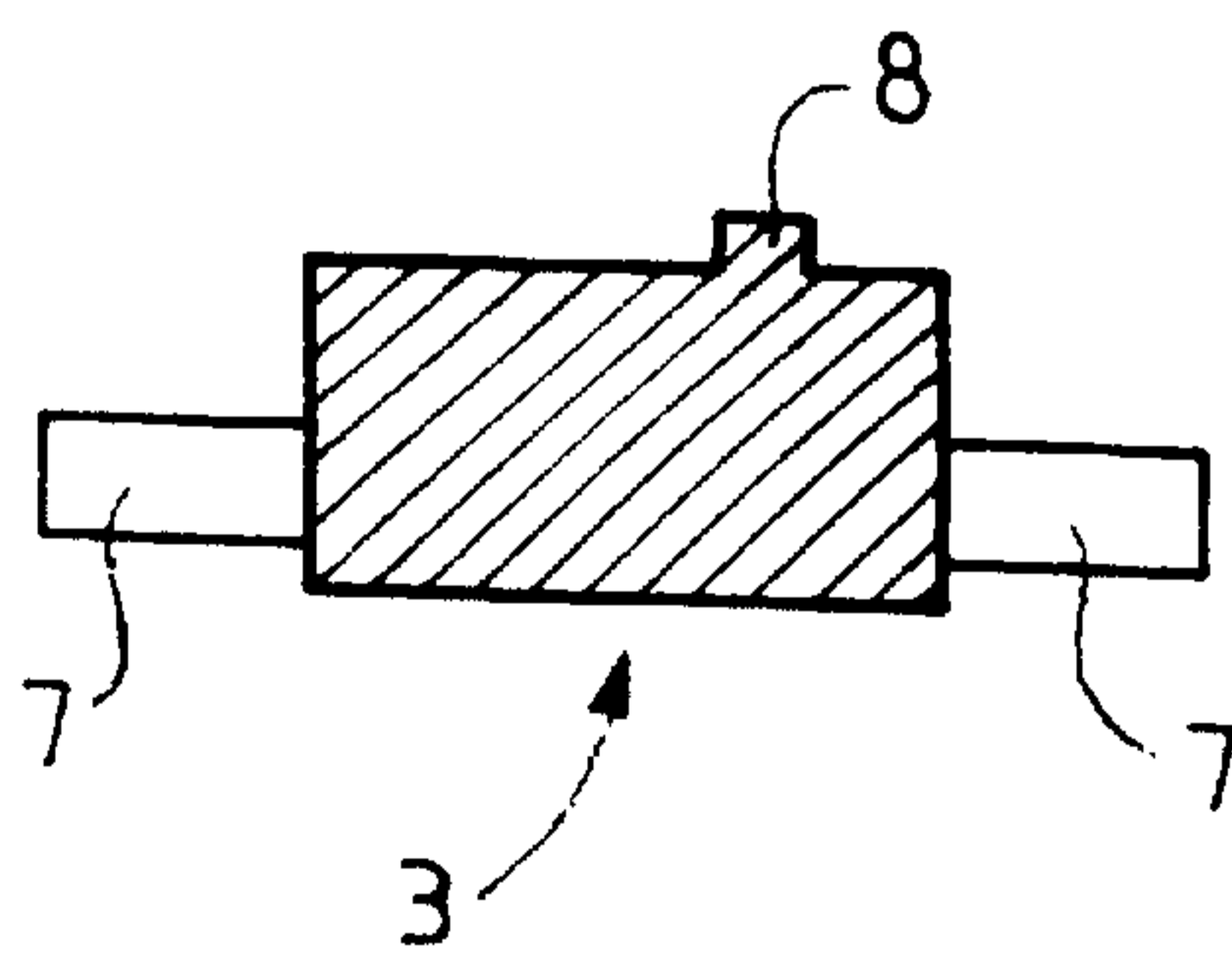


FIG. 5

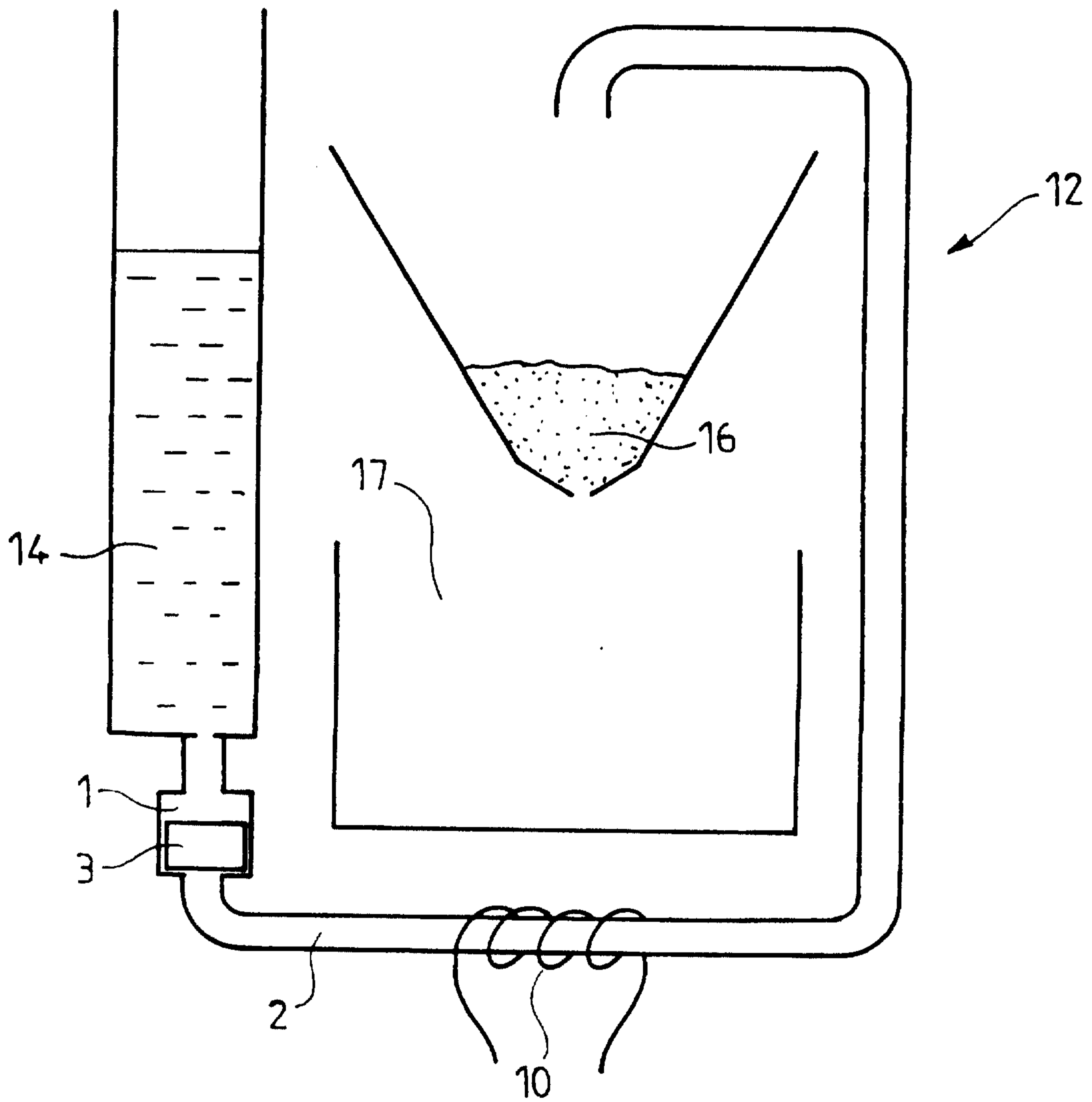


FIG. 6

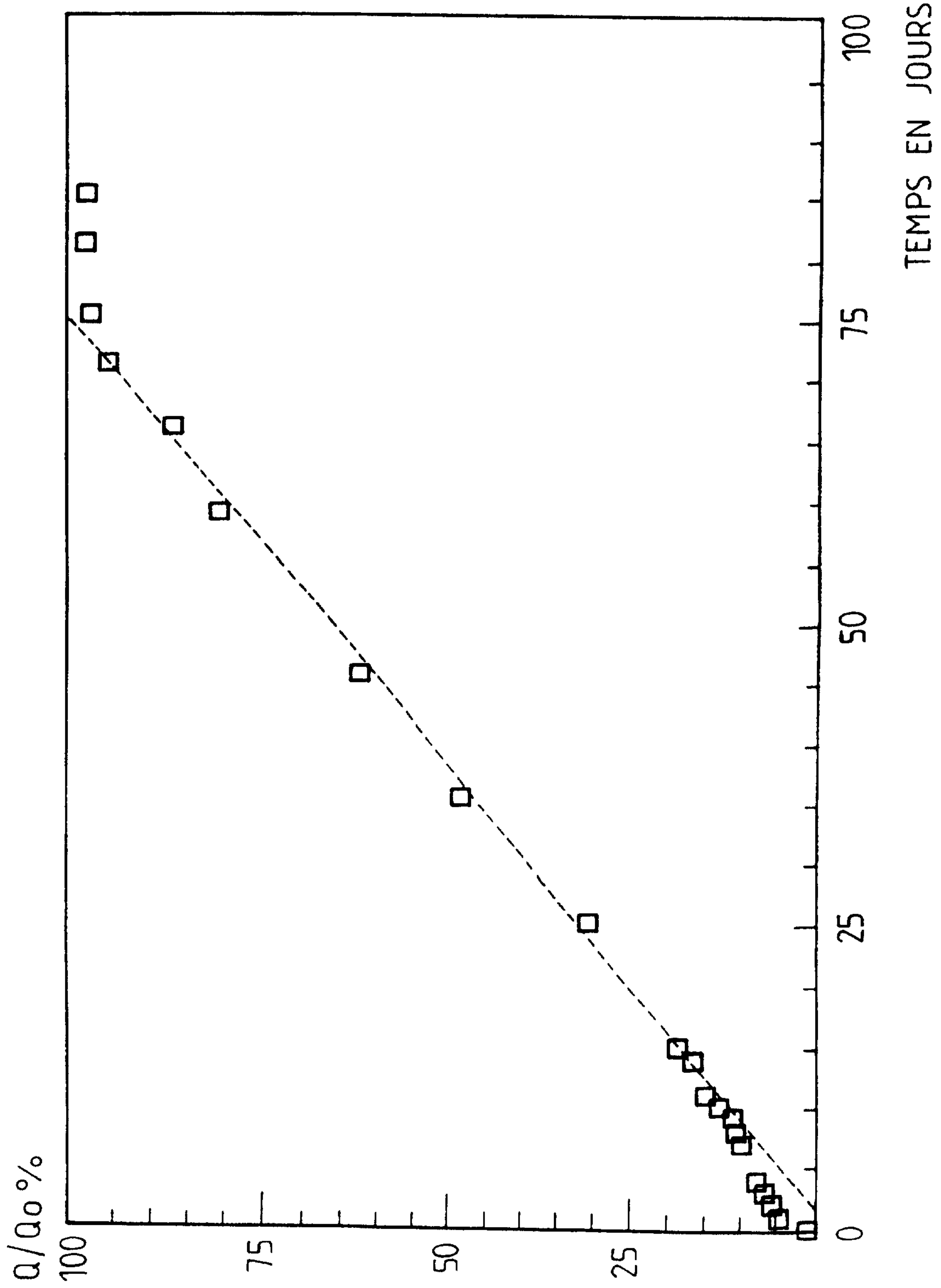
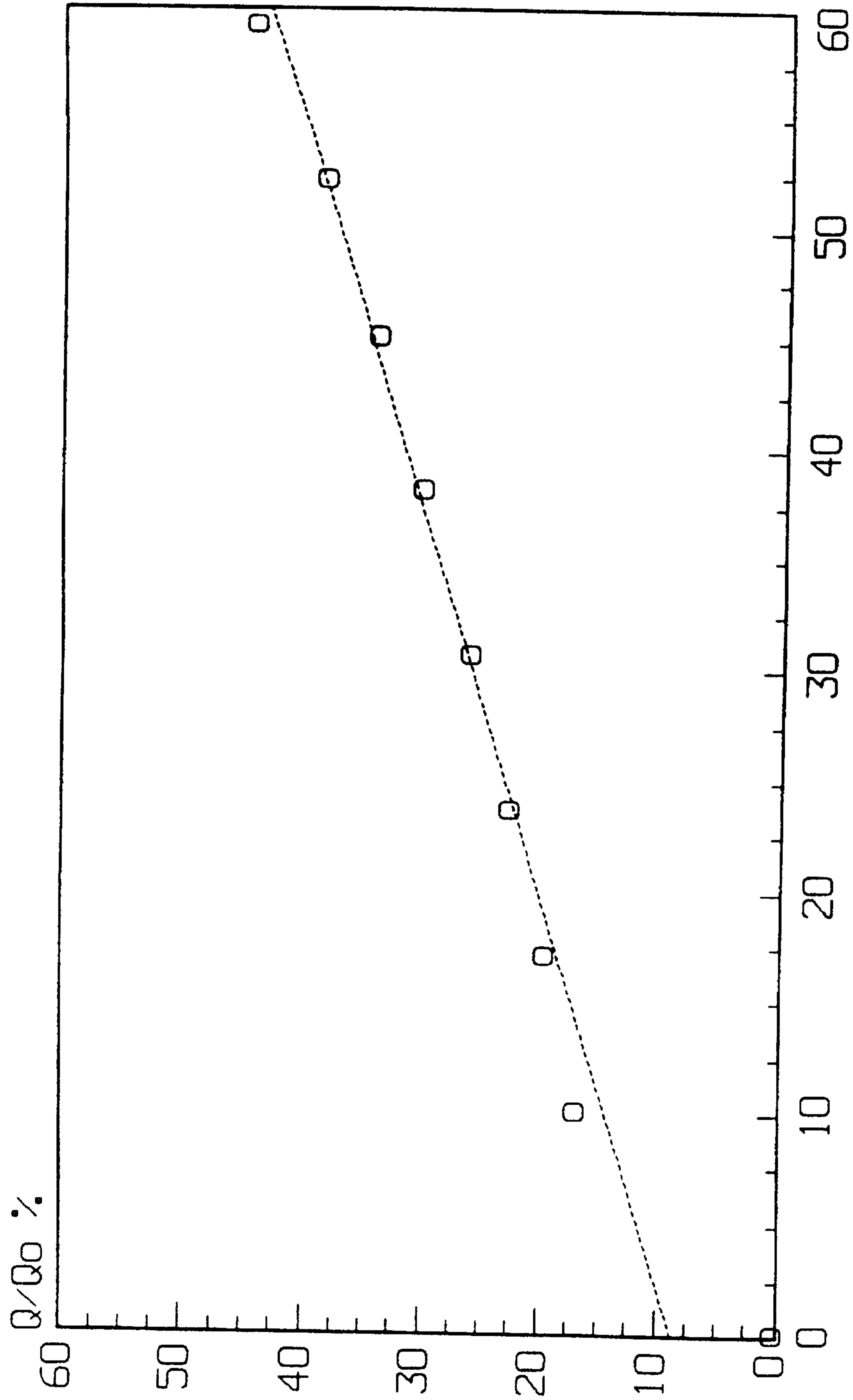


FIG. 7

6/7



temps en jours

FIG.8

7/7

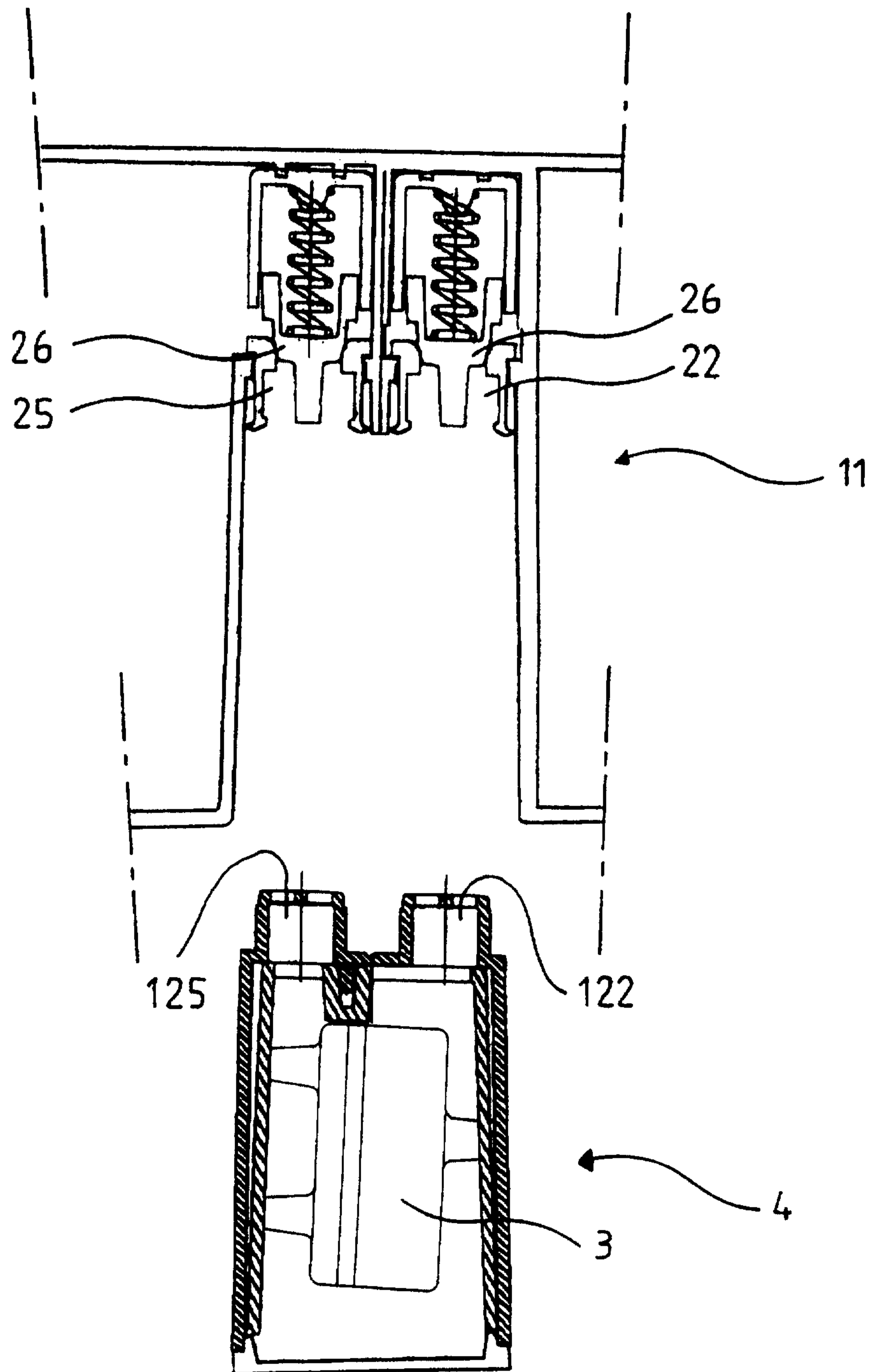


FIG. 9

11.

