



CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

Int. Cl.: C 11 D 7/14
C 01 B 33/32

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein



FASCICULE DU BREVET A5

11

628 085

21 Numéro de la demande: 1665/78

73 Titulaire(s):
Rhône-Poulenc Industries, Paris 8e (FR)

22 Date de dépôt: 15.02.1978

30 Priorité(s): 16.02.1977 FR 77 04380

72 Inventeur(s):
Daniel Joubert, Trévoux (FR)

24 Brevet délivré le: 15.02.1982

45 Fascicule du brevet
publié le: 15.02.1982

74 Mandataire:
Kirker & Cie, Genève

54 Procédé de préparation d'une composition renfermant du métasilicate de sodium anhydre.

57 On mélange sous agitation, à une température inférieure à la température de fusion du métasilicate de sodium pentahydraté, du métasilicate de sodium anhydre avec un additif susceptible de libérer de l'eau dans les conditions de l'agitation, afin de transformer de 1 à 20 % en poids du métasilicate anhydre en métasilicate pentahydraté.

Le métasilicate ainsi traité n'émet pas de poussières irritantes.

La composition obtenue est utilisable en détergence.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation d'une composition renfermant du métasilicate de sodium anhydre et n'émettant pas de poussières de métasilicate de sodium lors des manipulations, caractérisé en ce que l'on mélange sous agitation, à une température inférieure à la température de fusion du métasilicate de sodium pentahydraté, un ensemble de matières solides comprenant le métasilicate de sodium anhydre et au moins un additif susceptible de libérer de l'eau dans les conditions de l'agitation, afin de transformer de 1 à 20% en poids du métasilicate anhydre en métasilicate pentahydraté.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on transforme de 2 à 10% en poids du métasilicate anhydre en métasilicate pentahydraté.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'additif susceptible de libérer de l'eau est un hydrate.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'additif susceptible de libérer de l'eau est un hydrate du groupe $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $10\text{H}_2\text{O}$; Na_2CO_3 , $7\text{H}_2\text{O}$; Na_2HPO_4 , $7\text{H}_2\text{O}$; NaHPO_4 , $12\text{H}_2\text{O}$; $(\text{NaPO}_3)_3$, $6\text{H}_2\text{O}$; Na_2SO_4 , $10\text{H}_2\text{O}$.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'additif susceptible de libérer de l'eau est constitué par au moins un composé pulvérulent contenant une quantité d'eau absorbée supérieure à la quantité d'eau absorbée en équilibre avec ledit composé pulvérulent.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'additif susceptible de libérer de l'eau est constitué par un composé soluble.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'additif susceptible de libérer de l'eau est constitué par un composé insoluble finement divisé, ayant absorbé au moins son propre poids d'eau.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'additif susceptible de libérer de l'eau est un dérivé insoluble de la silice.

9. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'additif susceptible de libérer de l'eau est constitué par une silice précipitée.

10. Procédé selon la revendication 1, pour la préparation d'une composition détergente, caractérisé en ce qu'on mélange sous agitation des matières comprenant:

- 20 à 60% de métasilicate de sodium anhydre;
- 0,1 à 5% de l'additif susceptible de libérer de l'eau;
- 30 à 70% de tripolyphosphate de sodium;
- 0,1 à 3% de tensio-actif non ionique;
- 10 à 30% de carbonate de sodium;
- 0,1 à 3% de produit à chlore libérable.

Le métasilicate de sodium est un produit d'usage courant qui trouve une application importante dans les compositions détergentes auxquelles il apporte l'alcalinité nécessaire tout en se révélant moins agressif que d'autres sels alcalins; notamment, malgré son alcalinité, il est peu corrosif à l'encontre du verre et des métaux légers tels que l'aluminium.

Par ailleurs, il présente l'avantage de posséder lui-même des propriétés détergentes intéressantes, telles que pouvoir émulsionnant et pouvoir d'antiredéposition.

Aussi est-il fréquemment utilisé dans des compositions détergentes destinées au nettoyage de la vaisselle. De telles compositions détergentes comportent généralement des agents tensio-actifs non ioniques qui permettent de diminuer la tension superficielle de l'eau de lavage renfermant le détergent et ainsi d'émulsionner les graisses plus facilement.

Parmi les agents tensio-actifs habituellement utilisés, l'on peut citer les produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène sur un polypropylène glycol, ou encore de l'oxyde d'éthylène sur les alkylphénols.

Malheureusement, les compositions résultant du mélange de ces produits et du métasilicate de sodium anhydre ne sont pas stables.

L'on observe en particulier l'apparition d'une coloration au bout d'un certain temps de stockage ainsi qu'une évolution de l'odeur des parfums, notamment à base d'aldéhyde.

On remarque ainsi que la température de trouble varie en fonction du temps. Par température de trouble, on entend la température au-dessus de laquelle la solution aqueuse de ladite composition devient hétérogène par formation de deux phases liquides, cette variation provoquant des variations dans le rapport des propriétés hydrophiles/lipophiles du tensio-actif.

Un autre inconvénient du métasilicate de sodium anhydre est de provoquer une gêne respiratoire pour l'utilisateur. Cette gêne respiratoire (picotement du nez, éternuement) est due à l'apparition de très fines particules de métasilicate qui résultent de l'usure ou de la destruction (attrition) des particules plus grosses lors des diverses manipulations mécaniques que subit le produit. On emploie généralement le terme de poussilage pour définir ce phénomène.

L'on a déjà proposé de stabiliser du métasilicate par traitement soit avec des dérivés gluconiques comme dans la demande française N° 2273761, soit par des dérivés phosphoriques comme dans la demande française N° 2273762.

Mais, d'un point de vue pratique, de tels traitements impliquent l'emploi d'un liquide qui nécessite une pulvérisation. Ce traitement à l'aide d'un liquide est d'autant plus nécessaire que l'on a pour but de diminuer le poussilage.

Or, maintenant, on a trouvé un procédé permettant d'obtenir avec un traitement par un solide, de manière simple, sans pulvérisation, des résultats au moins aussi bons que par un traitement par un liquide.

Le procédé selon l'invention est défini dans la revendication 1.

Par métasilicate de sodium anhydre, on entend un métasilicate de sodium de formule Na_2O , SiO_2 renfermant au maximum 10% d'eau.

Par la suite, pour la commodité du langage, on emploiera l'expression métasilicate de sodium au lieu de métasilicate de sodium anhydre.

Selon le procédé de l'invention, l'on observe de manière surprenante que les particules de métasilicate anhydre transformées en particules de métasilicate pentahydraté correspondent aux particules les plus fines responsables du poussilage.

Ainsi, on conserve les avantages d'un métasilicate globalement sensiblement anhydre. De plus, on évite les inconvénients de la pulvérisation, laquelle n'agit pas de manière préférentielle par rapport aux particules les plus fines.

Les additifs utilisables dans le procédé selon l'invention peuvent être simplement constitués par au moins un hydrate ou une composition hydratée, ou leurs mélanges.

Parmi ces hydrates, on peut citer des tétraborates tels que le tétraborate de sodium $10\text{H}_2\text{O}$; Na_2CO_3 , $7\text{H}_2\text{O}$; mais aussi des phosphates disodiques à 7 et $12\text{H}_2\text{O}$ ou le trimétaphosphate à $6\text{H}_2\text{O}$.

C'est ainsi que les composés précités, dont les pertes d'eau sont exprimées dans le tableau I, donnent des résultats conformes à l'invention, alors que les composés énoncés au tableau II ne donnent pas des résultats conformes à l'invention. Les pertes d'eau sont celles indiquées dans «Handbook of Chemistry and Physics», 57^e édition, 1976-1977, publié par CRC Press.

Tableau I

	Perte d'eau
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $10\text{H}_2\text{O}$	$8\text{H}_2\text{O}$ à 60°C
Na_2CO_3 , $7\text{H}_2\text{O}$	H_2O à 32°C
Na_2HPO_4 , $7\text{H}_2\text{O}$	$5\text{H}_2\text{O}$ à $48,1^\circ\text{C}$
Na_2HPO_4 , $12\text{H}_2\text{O}$	$5\text{H}_2\text{O}$ à $35,1^\circ\text{C}$
$(\text{NaPO}_3)_3$, $6\text{H}_2\text{O}$	$6\text{H}_2\text{O}$ à 50°C
Na_2SO_4 , $10\text{H}_2\text{O}$	$10\text{H}_2\text{O}$ à 30°C

Tableau II

	Perte d'eau
Na ₅ P ₃ O ₁₀ , 6H ₂ O	
Na ₂ B ₄ O ₇ , 5H ₂ O	H ₂ O à 120° C
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₅ , 2H ₂ O	2H ₂ O à 150° C
Na ₃ PO ₄ , 12H ₂ O	12H ₂ O à 100° C
Na ₄ P ₂ O ₇ , 10H ₂ O	H ₂ O à 94° C
Na ₂ C ₄ H ₄ O ₆ , 2H ₂ O	2 H ₂ O à 150° C

On peut également utiliser, dans le procédé selon l'invention, des additifs comprenant des sels hydratés, et des additifs comprenant des composés pulvérulents contenant de l'eau absorbée en quantité supérieure à la quantité d'eau absorbée en équilibre avec lesdits composés pulvérulents, de manière à pouvoir céder de l'eau au métasilicate.

Un tel additif peut être constitué par un composé soluble de la lessive, mais il peut aussi être constitué par un dérivé insoluble, finement divisé et susceptible d'absorber au moins son propre poids en eau.

On ne fait alors appel qu'à une très petite quantité de cet additif. Un tel additif peut, par exemple, être constitué par une silice, telle que silice précipitée, ou un dérivé insoluble de la silice.

Les métasilicates ainsi traités selon la présente invention peuvent ensuite être introduits dans la composition lessivielle mais, de préférence, il y a lieu de les introduire en premier et d'ajouter ensuite les autres produits en terminant par les composés chlorés si la composition en renferme. Avantageusement, la composition renferme de 0,1 à 5% d'un additif tel que sus-défini par rapport au métasilicate de sodium.

Une telle composition peut renfermer, préférentiellement obtenue par mélange sous agitation dans l'ordre indiqué ci-après:

- de 20 à 60% de métasilicate anhydre de diamètre moyen égal à 0,8 mm,
- de 0,1 à 5% d'additif,
- de 30 à 70% de tripolyphosphate de sodium anhydre,
- de 0,1 à 3% de tensio-actif non ionique,
- de 10 à 30% de carbonate de sodium, et
- de 0,1 à 3% d'un composé susceptible de libérer du chlore tel que le diisochlorocyanurate de potassium ou de sodium.

Une telle formulation ne présente aucun poussilage. De plus, la température de trouble ne présente aucune variation sensible, telle que mesurée entre le moment de formation et après un mois de stockage.

Mais la présente invention sera plus aisément comprise à l'aide des exemples suivants donnés à titre indicatif, mais nullement limitatif.

Dans les exemples suivants, le poussilage est déterminé en faisant appel à la rétention des particules fines sur les parois d'un récipient en PVC par phénomène électrostatique.

Dans un flacon cylindrique en PVC de 250 cm³, l'on introduit 50 g de produit à tester. On agite 5 min à vitesse moyenne (40 tr/min environ).

On vide le contenu du flacon, on le lave avec 200 cm³ d'eau distillée et on dose à l'aide d'acide chlorhydrique N/10 en présence de phénolphtaléine; le poussilage est exprimé en centimètres cubes d'acide décimormal nécessaire à la neutralisation du métasilicate.

Exemple 1:

On mesure le poussilage d'un métasilicate de soude renfermant moins de 1% d'eau (perte à 600° C) et se présentant sous forme de grains d'un diamètre moyen de 0,6 mm. Le poussilage, exprimé en centimètres cubes d'une solution d'acide décimormal, est de 7,7.

Exemple 2:

On traite le métasilicate cité dans l'exemple 1 par 3% en poids de phosphate disodique 12H₂O. Le traitement se fait simplement par

mélange poudre/poudre dans un mélangeur de laboratoire Lodige de capacité 5 l. Le mélange dure environ 2 min.

Le poussilage est mesuré sur la composition ainsi obtenue et est de 0,8 cm³ de solution d'acide. On ne ressent aucune sensation gênante à l'appréciation olfactive.

Exemple 3:

Le même traitement est réalisé sur le même métasilicate, mais avec 3% de borate de soude à 4H₂O (Na₂BO₃, 4H₂O). Le poussilage du produit obtenu est de 4,0 cm³ d'acide.

Exemple 4:

Le même traitement est réalisé avec le borax 10H₂O (Na₂B₄O₇, 10H₂O). Le poussilage trouvé est de 3,5 cm³ de solution d'acide décimormal.

Exemple 5:

On mesure le poussilage d'un métasilicate de sodium contenant moins de 1% d'eau et se présentant sous la forme d'une poudre fine (diamètre moyen des particules 0,1 mm). On trouve 19 cm³ de solution d'acide décimormal.

Exemple 6:

Le métasilicate décrit à l'exemple 5 est traité à l'aide de 3% de phosphate disodique 12H₂O. Le mélange est réalisé dans l'appareil de laboratoire Lodige.

Le poussilage mesuré après traitement est de 6 cm³ d'acide décimormal.

Exemple 7:

Même exemple que précédemment, mais le taux de traitement est de 5% de Na₂HPO₄, 12H₂O. Le poussilage alors trouvé est de 0 cm³ d'acide et on ne ressent plus aucune irritation par appréciation olfactive.

Exemple 8:

On mesure le poussilage d'un métasilicate granulé, contenant 5% d'eau et présentant un diamètre moyen de particule de 0,5 mm environ. Le poussilage trouvé est de 2,5 cm³ d'acide décimormal.

Exemple 9:

Le métasilicate granulé de l'exemple 8 est traité en mélangeur par 3% de phosphate disodique 12H₂O. Le poussilage de la composition obtenue est alors de 0 cm³ d'acide. On ne ressent aucune gêne respiratoire à l'essai olfactif.

Exemple 10:

On réalise dans l'appareil Lodige un mélange renfermant 40 parties de silice précipitée, amorphe, de diamètre de particule primaire de 200 Å, commercialisé par la firme Rhône-Poulenc sous le nom commercial de Tixosil 38, et 60 parties d'eau. Le pouvoir absorbant de la silice est tel que le mélange reste sous forme pulvérulente.

On utilise cette composition de la même manière que les hydrates cités dans les exemples précédents.

On traite le métasilicate décrit dans l'exemple 1 à l'aide de 3% de cette composition, toujours grâce à l'appareil Lodige.

Le poussilage trouvé sur le produit obtenu est de 0,3 cm³ d'acide décimormal.

Exemple 11:

A titre comparatif, on ajoute, à un métasilicate de sodium selon l'exemple 1, 10% de métasilicate de sodium cristallisé à 9 molécules d'eau. On agite pendant 10 min dans l'appareil Lodige.

Le poussilage trouvé sur le produit obtenu est de 7,5 cm³ d'acide décimormal; le poussilage n'a donc pas diminué.

Exemple 12:

On répète l'exemple 11, mais on ajoute, en outre, 1% de métasilicate hydraté à 5 molécules d'eau, destiné à faire office de germes de cristallisation. Le temps d'agitation est identique. Le

résultat est également négatif, le poussierage exprimé en centimètres cubes d'acide décinormal reste de l'ordre de 7.

Ces exemples montrent donc tout l'intérêt du procédé selon la présente invention qui permet d'obtenir facilement et rapidement un
s métasilicate stabilisé.