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 6 :		(11) Numéro de publication internationale:
C08G 77/22, C11D 3/37	A2	WO 95/35338
		(43) Date de publication internationale: 28 décembre 1995 (28.12.95)

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR95/00794

(22) Date de dépôt international: 16 juin 1995 (16.06.95)

(30) Données relatives à la priorité:

94/07529	20 juin 1994 (20.06.94)	FR
95/02029	22 février 1995 (22.02.95)	FR

(71) Déposant *(pour tous les Etats désignés sauf US)*: RHONE-POULENC CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie Cédex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants *(US seulement)*: AUBAY, Eric [FR/FR]; 14, avenue Galliéni, F-92400 Courbevoie (FR). CUIF, Jean-Pierre [FR/FR]; 19, rue Comines, F-75003 Paris (FR). JOUBERT, Daniel [FR/FR]; 26, hameau du Bois-du-Luddé, F-60500 Vineuil-Saint-Firmin (FR).

(74) Mandataire: FABRE, Madeleine-France; Rhône-Poulenc Chimie, Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie Cédex (FR).

(81) Etats désignés: AM, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, EE, FI, GE, HU, JP, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TJ, TT, UA, US, UZ, VN, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, 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), brevet ARIPO (KE, MW, SD, SZ, UG).

Publiée

Sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport.

(54) Title: ORGANOMINERAL SILICATE COPOLYMER-BASED DETEREGENT BUILDER AND DETERGENT COMPOSITIONS CONTAINING SAME

(54) Titre: ADJUVANT DE DETERGENCE A BASE D'UN COPOLYMERE SILICATE ORGANOMINERAL ET COMPOSITIONS DETERGENTES LE CONTENANT

(57) Abstract

Optionally surface-active detergent builder comprising an organomineral silicated copolymer obtainable by copolymerizing through condensation at least one alkaline metal silicate and at least one silicon organic compound selected from polyorganosiloxanes, organosiliconates and organosilanes. The invention also concerns detergent compositions containing said optionally surface-active builder.

(57) Abrégé

Adjuvant de détergence, éventuellement tensioactif, à base d'un copolymère silicaté organominéral susceptible d'être obtenu par copolymérisation par condensation, d'au moins un silicate de métal alcalin, et d'au moins un composé organique du silicium choisi parmi les polyorganosiloxanes, les organosiliconates et les organosilanes. Compositions détergentes contenant ledit adjuvant éventuellement tensioactif.

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.

AT	Autriche	**GB**	Royaume-Uni	**MR**	Mauritanie
AU	Australie	**GE**	Géorgie	**MW**	Malawi
BB	Barbade	**GN**	Guinée	**NE**	Niger
BE	Belgique	**GR**	Grèce	**NL**	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	**HU**	Hongrie	**NO**	Norvège
BG	Bulgarie	**IE**	Irlande	**NZ**	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	**IT**	Italie	**PL**	Pologne
BR	Brésil	**JP**	Japon	**PT**	Portugal
BY	Bélarus	**KE**	Kenya	**RO**	Roumanie
CA	Canada	**KG**	Kirghizistan	**RU**	Fédération de Russie
CF	République centrafricaine	**KP**	République populaire démocratique de Corée	**SD**	Soudan
CG	Congo			**SE**	Suède
CH	Suisse	**KR**	République de Corée	**SI**	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	**KZ**	Kazakhstan	**SK**	Slovaquie
CM	Cameroun	**LI**	Liechtenstein	**SN**	Sénégal
CN	Chine	**LK**	Sri Lanka	**TD**	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	**LU**	Luxembourg	**TG**	Togo
CZ	République tchèque	**LV**	Lettonie	**TJ**	Tadjikistan
DE	Allemagne	**MC**	Monaco	**TT**	Trinité-et-Tobago
DK	Danemark	**MD**	République de Moldova	**UA**	Ukraine
ES	Espagne	**MG**	Madagascar	**US**	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	**ML**	Mali	**UZ**	Ouzbékistan
FR	France	**MN**	Mongolie	**VN**	Viet Nam
GA	Gabon				

ADJUVANT DE DETERGENCE A BASE D'UN COPOLYMERE SILICATE ORGANOMINERAL ET COMPOSITIONS DETERGENTES LE CONTENANT

La présente invention a pour objet un adjuvant de détergence ("builder") polymère silicié à base d'un copolymère silicaté organominéral présentant notamment de bonnes propriétés de détergence primaire et secondaire, ainsi que les compositions détergentes (ménagères ou industrielles) contenant ledit adjuvant. Elle concerne également à titre de produit industriel nouveau, un polymère silicié à base d'un copolymère silicaté organominéral présentant en outre des propriétés tensio-actives.

On entend par adjuvant de détergence ("builder") tout constituant améliorant les performances des agents de surface d'une composition détergente. D'une manière générale, un "builder" peut agir de multiples façons au sein d'un milieu lessiviel. Il peut :

- assurer l'enlèvement des ions indésirables, notamment alcalino-terreux (calcium, magnésium), par séquestration ou précipitation, pour prévenir la précipitation des agents tensio-actifs anioniques,
- apporter une réserve d'alcalinité ou de force ionique,
- maintenir en suspension les salissures extraites,
- empêcher les incrustations minérales du linge ou le dépot de films minéraux sur les surfaces dures, observés en cours de lavage.

L'utilisation de divers composés du silicium est bien connue en détergence, les composés les plus employés étant les silicates de métaux alcalins. Les silicates sont classiquement connus pour être des agents alcalins, pour être des inhibiteurs de corrosion, pour capter sous forme complexe le magnésium ionique apporté par les eaux calcaires. Ils sont également employés pour un certain pouvoir dispersant, mais ils ne sont que des appoints à des systèmes adjuvants ("builders") complexes qui comportent classiquement des séquestrants minéraux ou organiques, des précipitants alcalins comme le carbonate de sodium etc ... Ils ne jouent donc sous leur forme traditionnelle qu'un rôle mineur d'adjuvant de détergence. Ils sont également reconnus comme agents d'agglomération et de structure ; ils jouent ce rôle notamment lorsqu'ils sont présents dans les suspensions ou les bouillies avant atomisation, ou lorsqu'on les utilise comme agents liants dans les procédés de granulation des compositions.

Différentes formes de silicates ont été mises au point, conférant à ces composés des propriétés améliorées. En particulier, les silicates sont de plus en plus utililisés sous forme de produits solides introduits dans les compositions détergentes en poudre, en post-addition après la tour d'atomisation. Ces produits, d'emploi pratique pour la préparation des mélanges finaux, sont surtout préconisés dans le cas des formules à base de zéolithes pour éviter les problèmes d'incompatibilité entre zéolithe et silicate au cours du séchage d'une suspension contenant ces composés. Ces produits solides sont obtenus par atomisation séparée de la solution de silicate, puis éventuellement sont

ensuite modifiés par une granulation ou un compactage, de manière à accroître leur diamètre moyen, éventuellement leur densité et à diminuer leur tendance au poussièrage et au mottage en atmosphère humide. Ce type de produit est toujours classiquement utilisé en faible dose et simplement comme complément aux systèmes adjuvants ("builders") classiques, généralement à base de zéolithe comme adjuvant principal. Ils ne possèdent pas de propriétés particulières les distinguant des silicates traditionnels.

Plus récemment, une forme différente de silicate alcalin a été proposée comme adjuvant de détergence, avec des propriétés améliorées d'échange vis-à-vis du calcium et du magnésium des eaux calcaires et présentant un pouvoir dispersant plus élevé. Ce produit est un silicate hydraté ; plus particulièrement ce silicate peut être supporté par du carbonate de sodium et se présenter ainsi sous forme de cogranulés . De tels produits sont décrits en particulier dans les demandes EP-A-0 488 868 et EP-A-0 561 656.

Il a été proposé d'utiliser des solutions aqueuses de mélanges de silicates de métaux alcalins et d'alkylsiliconates de métaux alcalins pour l'hydrofugation de maçonneries (US-A-2 905 562). Le document SU-A-971 865 divulgue l'emploi comme anti-mousse pour boues de forage, d'une composition obtenue par mélange d'un silicate de métal alcalin, d'un siliconate de potassium, d'un sel hydrosoluble de métal polyvalent et d'eau, filtration et séchage.

Il est également connu d'utiliser dans les formulations détergentes en poudre des copolymères silicate / siliconate anionique de formule $(MO)_a\ O_{(3-a)/2}\ Si\text{-}R\text{-}Y_b$ où R est une liaison organique et Y un groupement fonctionnel anionique (sulfonate, carboxylate, phosphonate ...) pour apporter de l'alcalinité, un effet tampon, réduire la corrosion et améliorer la solubilité de la poudre détergente (US-A-4 549 979). Les siliconates anioniques de formule ci-dessus ont également été décrits comme étant des agents de stabilisation des silicates de métaux alcalins par formation de copolymères et de solubilisation desdits silicates dans les formulations alcooliques aqueuses antigel (US-A-4 352 742, 4 354 002, 4 362 644, 4 370 255, 4 333 843, 4 344 860 , 4 503 242).

L'invention a pour objet un adjuvant de détergence polymère silicié à base d'un copolymère silicaté organominéral, polymère silicié susceptible d'être obtenu par polymérisation par condensation

- d'au moins un silicate de métal alcalin (A) de rapport molaire SiO_2/M_2O de l'ordre de 0,5 à 4, de préférence de l'ordre de 1,2 à 3,5 , le symbole M représentant un cation ammonium ou un métal alcalin
- et d'au moins un composé organique du silicium (B) choisi parmi
  * les polyorganosiloxanes comprenant des motifs de formule

$$R_aY_bSiO_{[4-(a+b)]/2}$$

formule dans laquelle,

. (a+b) peut aller de 1 à 3, avec a égal ou supérieur à 1 et b égal à 0 ou 1,

. R représente un groupe hydrocarboné , semblable ou différent, contenant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 18 atomes de carbone, éventuellement halogéné et renfermant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes azote ou oxygène

. Y est un groupe hydroxyle,

* les organosiliconates de métaux alcalins de formule

$$R_n Si (OM)_p (OH)_{4-(n+p)}$$

et/ou les produits de condensation qui en dérivent,

formule dans laquelle,

. (n+p) est inférieur ou égal à 4, avec n pouvant aller de 1 à 3 et p supérieur ou égal à 1,

. R a la définition ci-dessus,

. M représente un cation ammonium ou de préférence un métal alcalin,

* les organosilanes de formule

$$R_nSiX_{4-n}$$

formule dans laquelle

. R et n ont la définition donnée ci-dessus,

. X, semblable ou différent, représente un groupe alcoxyle contenant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe hydroxyle ou un atome d'halogène.

Parmi les silicates de métaux alcalins pouvant être mis en oeuvre pour la préparation de l'adjuvant polymère silicié à base de copolymère silicaté organominéral, on peut citer ceux d'ammonium, de sodium, potassium, lithium, et tout particulièrement ceux de sodium ou de potassium.

Parmi les symboles R des différentes formules de composé organique du silicium (B), on peut mentionner les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés, tels que méthyle, éthyle, propyle, butyle, hexyle, octyle, dodécyle, octadécyle ... ; les radicaux cycloalkyles, tels que cyclopentyle, cyclohexyle, cycloheptyle ... ; les radicaux aryles, tels que phényle, naphtyle ... ; les radicaux arylalkyles ou alkylaryles, tels que tolyle, xylyle ... ; les radicaux alcényles, tels que vinyle, allyle ... ; les radicaux alkylèneamines, polyalkylènepolyamines (tel que diéthylènediamine ...), les radicaux oxyalkylènes, polyoxyalkylènes, oxyalkylèneamines, polyoxyalkylèneamines ...

Parmi les composés organiques du silicium (B) pouvant être mis en oeuvre pour la préparation de l'adjuvant polymère silicié, on peut mentionner tout particulièrement :

. les méthylsiliconates de sodium ou de potassium de formule CH_3 Si $(ONa)_3$ ou CH_3 Si $(OK)_3$, les propylsiliconates de sodium ou de potassium de formule C_3H_7 Si $(ONa)_3$ ou C_3H_7 Si $(OK)_3$, les butylsiliconates de sodium ou de potassium de formule C_4H_9 Si $(ONa)_3$ ou C_4H_9 Si $(OK)_3$, les hexylsiliconates de sodium ou de potassium de formule C_6H_{13} Si $(ONa)_3$ ou C_6H_{13} Si $(OK)_3$, les octylsiliconates de

sodium ou de potassium de formule C_8H_{17} Si $(ONa)_3$ ou C_8H_{17} Si $(OK)_3$, les diméthylsiliconates de sodium ou de potassium de formule $(CH_3)_2$ Si $(ONa)_2$ ou $(CH_3)_2$ Si $(OK)_2$, les méthylpropylsiliconates de sodium ou de potassium de formule $(CH_3)(C_3H_7)$ Si $(ONa)_2$ ou $(CH_3)(C_3H_7)$ Si $(OK)_2$, les méthylbutylsiliconates de sodium ou de potassium de formule $(CH_3)(C_4H_9)$ Si $(ONa)_2$ ou $(CH_3)(C_4H_9)$ Si $(OK)_2$, les méthylhexylsiliconates de sodium ou de potassium de formule $(CH_3)(C_6H_{13})$ Si $(ONa)_2$ ou $(CH_3)(C_6H_{13})$ Si $(OK)_2$, les méthyloctylsiliconates de sodium ou de potassium de formule $(CH_3)(C_8H_{17})$ Si $(ONa)_2$ ou $(CH_3)(C_8H_{17})$ Si $(OK)_2$ ...
leurs mélanges et leurs condensats ;

. le méthyltriméthoxysilane de formule CH_3 Si $(OMe)_3$, le méthyltriéthoxysilane de formule CH_3 Si $(OEt)_3$, l'octyltriméthoxysilane de formule C_8H_{17} Si $(OMe)_3$, l'octyltriéthoxysilane de formule C_8H_{17} Si $(OEt)_3$, le diéthylènediaminetriéthoxysilane de formule H_2N-$(CH_2)_2$-NH-$(CH_2)_2$-Si $(OEt)_3$ ...

. le cyclooctaméthyltetrasiloxane D4, les α,ωbis(hydroxy)polydiméthylsiloxanes, les α,ωbis(hydroxy)polyméthyloctylsiloxanes, les polydiméthylsiloxanes, les polyméthyloctylsiloxanes, ou autres huiles ou résines silicones comprenant des motifs méthylsiloxane ou diméthylsiloxane.

La réaction conduisant à l'adjuvant polymère silicié de l'invention peut être effectuée en mettant en présence les composés (A) et (B). Le silicate (A) peut se présenter sous la forme d'une solution aqueuse contenant avantageusement de l'ordre de 5 à 55% en poids de matière sèche, de préférence de l'ordre de 35 à 55%, ou sous forme de solide pulvérulent ou granulaire, amorphe ou cristallin, pouvant contenir de 0 à 50% d'eau environ.

Le composé (B) est de préférence utilisé, selon sa solubilité dans l'eau, sous forme de solution aqueuse, d'émulsion ou de microémulsion aqueuse.

Par exemple, le méthylsiliconate de potassium a la propriété d'être soluble dans l'eau dans des proportions importantes, environ 50% en poids. Par contre, d'autres composés comportant moins de liaisons Si-OH ou Si-OM, tels que ceux du type polyorganosiloxanes à haut poids moléculaire, pourront être utilisés en émulsion ou microémulsion dans l'eau.

Une autre possibilité pour que le composé (B) se présente sous une forme suffisamment réactive, consiste à réaliser une hydrolyse du composé (B) par le silicate alcalin (A), de préférence à plus de 50°C ; l'hydrolyse conduit à des molécules plus petites qui peuvent réagir avec le silicate par l'intermédiaire de motifs SiO terminaux nouvellement formés.

Selon le cas, le mélange réactionnel peut donc être un mélange liquide (A)/liquide (B) ou un mélange poudre (A)/liquide (B).

Les composés (A) et (B) peuvent être mélangés en des proportions très larges. Avantageusement, on utilise de l'ordre de 10 à 99,9 parts de (A) pour 90 à 0,1 parts de (B), exprimées en poids sec. De préférence, le mélange réactionnel comprend au moins 40% de composé (A) par rapport au poids sec de mélange (A) + (B).

Lors de la copolymérisation des composés (A) et (B), se forment des groupements -Si-O-Si-, dans lesquels un atome de silicium vient du composé (A) et l'autre du composé (B), avec départ d'une molécule d'eau, de base MOH ou d'alcool ROH.

Le mélange obtenu peut être analysé par RMN du silicium 29. Cette méthode d'analyse permet de mesurer le nombre d'atomes de Si voisins des atomes de Si provenant du composé (A) et des atomes de Si provenant du composé (B), et permet de préciser l'environnement des sites Si-R du composé (B).

Selon la nature des produits (A) et (B) de départ, la copolymérisation peut ou non se faire spontanément, mais de façon limitée, selon les conditions physico-chimiques de mise en oeuvre.

La copolymérisation peut être déclenchée ou augmentée, notamment :

- soit par évaporation totale ou partielle de l'eau du mélange (copolymérisation par élimination de molécule d'eau)
- soit en modifiant le pH du mélange ou sa force ionique, afin de former des groupements Si-OH favorisant la copolymérisation (ajout de base, de sel ou d'acide),
- soit en chauffant, à pression atmosphérique ou plus élevée
- soit en pratiquant simultanément ou successivement au moins deux de ces trois opérations.

Comme dit précédemment, la copolymérisation peut se faire spontanément. Par exemple, si on met en contact un silicate de sodium de rapport molaire SiO_2/Na_2O de 3,5 , présentant un pH de l'ordre de 11,5 , et du méthylsiliconate de potassium, dont le pH est de 13,5 , on obtiendra un produit intermédiaire de copolymérisation résultant de la baisse de pH du méthylsiliconate de potassium et de la hausse de pH du silicate de sodium. Mais dans ce même cas, il sera préférable d'augmenter la copolymérisation par l'une des opérations précédentes. Le produit de la réaction peut alors se présenter sous forme liquide ou solide, selon la technique utilisée pour achever la copolymérisation. Le produit est utilisable sous les deux formes.

Cependant, l'industrie de la détergence réclamant majoritairement des produits solides pour ses matières premières, il est possible de transformer à l'état de poudre ou de granulés les produits obtenus sous forme liquide.

Deux mises en forme sont préférées :

- le séchage, par une technique d'atomisation ou toute autre technique de séchage connue pour conduire à un produit solide.

Ainsi, dans le cas d'un séchage par atomisation ou en étuve, le produit obtenu est une poudre ; dans le cas d'un séchage statique, on obtient une masse solide que l'on peut broyer pour en faire un poudre ; lorsque la copolymérisation est obtenue par évaporation d'eau du mélange réactionnel, on peut réaliser les deux étapes de copolymérisation et de mise en forme solide simultanément dans le même dispositif de séchage.

- l'absorption et/ou adsorption, sur un support minéral, suivie d'un séchage par évaporation totale ou partielle de l'eau présente dans le produit.

Le support minéral peut être choisi notamment parmi le carbonate de sodium, le sulfate de sodium, le métasilicate de sodium, le borate de sodium, le perborate de sodium, les phosphates ou polyphosphates tels que le phosphate trisodique, le tripolyphosphate de sodium ..., ces produits étant seuls ou en mélange entre eux ; on utilisera de préférence les produits ayant une activité en détergence et plus particulièrement le carbonate de sodium. le séchage peut être plus modéré que dans le cas précédent, étant donné l'aptitude du support à retenir une partie de l'eau initialement présente dans la solution.

L'invention a également pour objet les adjuvants comprenant le produit de copolymérisation de (A) et de (B) sous une forme absorbée et/ou adsorbée sur un support minéral.

Il est avantageux qu'au cours des étapes d'évaporation, le degré de siccité de l'adjuvant de l'invention, supporté ou non, soit contrôlé et que la teneur en eau dans le produit final reste dans la gamme de 1 à 40% d'eau par rapport au produit sec, de préférence de 5 à 30%.

Les adjuvants de l'invention présentent de bonnes propriétés de détergence primaire et secondaire, notamment d'anti-redéposition. La présente invention vise donc également l'utilisation des polymères siliciés à base de copolymère silicaté organominéral ci-dessus, supportés ou non, comme adjuvants dans les compositions détergentes.

La présente invention a aussi pour objet, à titre de produit industriel nouveau, un polymère silicié à base d'un copolymère silicaté organominéral, polymère caractérisé en ce qu'il est susceptible d'être obtenu par copolymérisation par condensation,

- d'au moins un silicate de métal alcalin (A) de rapport molaire SiO_2/M_2O de l'ordre de 0,5 à 4, de préférence de l'ordre de 1,2 à 3,5 , le symbole M représentant un cation ammonium ou un métal alcalin

- et d'au moins un composé organique du silicium (B1) choisi parmi

* les alkylsiliconates de métaux alcalins de formule (1)

$$R_m Si (OM)_{4-m} \qquad (1)$$

formule dans laquelle,

. m peut aller de 1 à 3, et de préférence est égal à 1 ou 2,

. R représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, semblable ou différent, contenant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 18 atomes de carbone, et tout particulièrement méthyle ou propyle, et renfermant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes azote ou oxygène

. M représente un proton, un cation ammonium ou de préférence un métal alcalin,

* ou les condensats des siliconates de formule (1), solubles dans ledit silicate de métal alcalin (A) en solution aqueuse,

les quantités respectives de silicate de métal alcalin (A) et de composé organique du silicium (B1) correspondant à un rapport masse de Si issu du composé organique (B1) / masse de Si total dans ledit polymère silicié de l'ordre de 0,001 à 0,5, de préférence de l'ordre de 0,002 à 0,25 ,

ledit polymère silicié présentant un degré de connectivité moyen réduit Θ_n/m de ses atomes de silicium dérivés du composé organique du silicium (B1) de l'ordre de 0,5 à moins de 1, de préférence de l'ordre de 0,65 à 0,99 , m étant défini dans la formule (1) ci-dessus.

On entend par "degré de connectivité moyen Θ_n des atomes de silicium dérivés du composé organique du silicium (B1)", le nombre moyen d'atomes de silicium vicinaux liés, par l'intermédiaire d'un pont oxygène -O-, à chaque atome de silicium dérivé dudit composé organique du silicium (B1), et ce quelle que soit l'origine desdits atomes de silicium vicinaux, que ces derniers proviennent du silicate de métal alcalin (A) ou du composé organique du silicium (B1).

Ce degré de connectivité moyen Θ_n est obtenu par calcul selon l'équation suivante

$$\Theta_n = \Sigma\, i\Theta_i$$

où i varie entre 0 et 3 et Θ_i représente la proportion d'atomes de silicium, exprimée en fraction décimale comprise entre 0 et 1, provenant du composé organique du silicium liés à i atomes de silicium vicinaux par l'intermédiaire d'un pont oxygène -O-.

La répartition des degrés de connectivité Θ_i est mesurée par RMN du silicium 29 sur ledit polymère silicié sous forme d'un produit solide.

Les spectres RMN du silicium 29 sont enrégistrés sur un spectromètre BRUKER de modèle MSL 300, équipé d'une sonde MAS 7mm BRUKER de la série HP WB 73A de type MAS 7.DB.CP.BB.VTN.

Les spectres sont acquis sous polarisation croisée, découplage haute puissance et rotation à l'angle magique avec les paramètres suivants :

- fréquence SF = 59,631 MHz
- largeur spectrale SW = 29 411 Hz
- taille mémoire de l'acquisition TD = 2K
- taille mémoire du spectre SI = 4K
- impulsion 90° proton D11 = 7 µs

- temps de contact D5 = 5 ms
- délai entre impulsion D0 = 3 s
- vitesse de rotation = 4,2 kHz
- référence de déplacement chimique externe : polydiméthylsiloxane d = -34 ppm

Les spectres sont déduits des signaux de libre induction par apodization (LB = 50) et transformée de Fourrier rapide. Les proportions des degrés de connectivité Θ_i sont obtenues par déconvolution du spectre RMN solide en deux formes de raies lorentzo-gaussiennes (rapport lorentzo-gaussien = 0,5).

Le degré de connectivité moyen Q_n des atomes de silicium dérivés du silicate de métal alcalin (A), pouvant être établi d'une manière analogue à celle concernant Θ_n , n'est pas un élément critique de la présente invention.

Ce degré de connectivité moyen Q_n est différent de zéro et inférieur à 4.

Il a été constaté que celui-ci est généralement inférieur à 3, par exemple de l'ordre de 2 à 2,7.

Ledit polymère silicié présente une teneur en eau de l'ordre de 5 à 30%, de préférence de l'ordre de 15 à 30% de son poids. Cette teneur en eau peut être évaluée par la mesure de la perte au feu dudit polymère silicié à 700°C.

Parmi les silicates de métaux alcalins pouvant être mis en oeuvre pour la préparation dudit polymère silicié à base de copolymère silicaté organominéral, on peut citer ceux d'ammonium, de sodium, potassium, lithium, et tout particulièrement ceux de sodium ou de potassium.

Parmi les siliconates de formule (1), on peut citer notamment ceux de sodium ou de potassium, et tout particulièrement les méthylsiliconates de sodium ou de potassium de formule CH_3 Si $(ONa)_3$ ou CH_3 Si $(OK)_3$, les propylsiliconates de sodium ou de potassium de formule C_3H_7 Si $(ONa)_3$ ou C_3H_7 Si $(OK)_3$, les butylsiliconates de sodium ou de potassium de formule C_4H_9 Si $(ONa)_3$ ou C_4H_9 Si $(OK)_3$, les hexylsiliconates de sodium ou de potassium de formule C_6H_{13} Si $(ONa)_3$ ou C_6H_{13} Si $(OK)_3$, les octylsiliconates de sodium ou de potassium de formule C_8H_{17} Si $(ONa)_3$ ou C_8H_{17} Si $(OK)_3$, les diméthylsiliconates de sodium ou de potassium de formule $(CH_3)_2$ Si $(ONa)_2$ ou $(CH_3)_2$ Si $(OK)_2$, les méthylpropylsiliconates de sodium ou de potassium de formule $(CH_3)(C_3H_7)$ Si $(ONa)_2$ ou $(CH_3)(C_3H_7)$ Si $(OK)_2$, les méthylbutylsiliconates de sodium ou de potassium de formule $(CH_3)(C_4H_9)$ Si $(ONa)_2$ ou $(CH_3)(C_4H_9)$ Si $(OK)_2$, les méthylhexylsiliconates de sodium ou de potassium de formule $(CH_3)(C_6H_{13})$ Si $(ONa)_2$ ou $(CH_3)(C_6H_{13})$ Si $(OK)_2$, les méthyloctylsiliconates de sodium ou de potassium de formule $(CH_3)(C_8H_{17})$ Si $(ONa)_2$ ou $(CH_3)(C_8H_{17})$ Si $(OK)_2$ ...

Les condensats des siliconates de formule (1), sont considérés comme solubles dans ledit silicate de métal alcalin (A) en solution aqueuse, lorsque leur solubilité est

d'au moins 50% en poids dans une solution aqueuse de silicate de métal alcalin (A) renfermant de l'ordre de 35 à 55% en poids de matière active.

Parmi les condensats des siliconates de formule (1), on peut tout particulièrement citer les solutions commerciales de méthylsiliconate de potassium renfermant de l'ordre de 40 à 50% en poids de matière active.

Ledit polymère silicié à base de copolymère silicaté organominéral, peut être obtenu par précopolymérisation d'au moins un silicate de métal alcalin (A) et d'au moins un composé organique du silicium (B1) par mélange des deux réactifs (A) et (B1), suivie d'une opération de séchage pour poursuivre la copolymérisation jusqu'au degré de connectivité moyen réduit Θ_n/m désiré.

L'opération de précopolymérisation peut être réalisée par mise en contact d'une solution aqueuse d'au moins un silicate de métal alcalin (A) contenant de l'ordre de 35 à 55%, de préférence de l'ordre de 35 à 50% de son poids de matière active, avec au moins un siliconate de formule (1), de préférence en solution aqueuse contenant de l'ordre de 40 à 50% de son poids de matière active, à une température de l'ordre de 20 à 100°C. Cette opération de précopolymérisation a une cinétique rapide ; elle dure généralement de l'ordre de 1 à 10 minutes.

La solution aqueuse obtenue est ensuite séchée à une température de l'ordre de 40 à 250°C, pendant une durée telle que le polymère silicié obtenu présente un taux de copolymérisation correspondant au degré de connectivité moyen réduit Θ_n/m des atomes de silicium dérivés du composé organique du silicium (B1) de l'ordre de 0,5 à moins de 1, de préférence de l'ordre de 0,65 à 0,99.

Cette opération de séchage peut être réalisée par tout moyen, par exemple en four tournant, par atomisation, en étuve, en mélangeur rapide, en sécheur "flash", en lit fluidisé ...

Si nécessaire, le solide obtenu peut ensuite être broyé selon les techniques connues, jusqu'à obtenir une poudre de granulométrie adaptée à l'utilisation future dudit polymère silicié.

Par exemple si celui-ci est incorporé à un formulation détergente, le diamètre moyen des particules peut être généralement de l'ordre de 150 à 800µm.

Selon une variante de l'invention, ledit polymère silicié à base de copolymère silicaté organominéral se présente à l'état adsorbé et/ou adsorbé sur un support minéral hydrosoluble, de préférence constitué de carbonate de sodium ; la quantité dudit support peut être de l'ordre de 30 à 75 parties , de préférence de l'ordre de 40 à 70 parties en poids pour 100 parties de produit fini (le produit fini considéré étant constitué dudit polymère silicié avec sa teneur en eau et dudit support).

Une variante du procédé d'obtention du polymère silicié, consiste à pulvériser la solution obtenue par précopolymérisation, sur un support minéral hydrosoluble, de

préférence constitué de carbonate de sodium, et à sécher successivement ou simultanément à sa pulvérisation, ladite solution à une température de l'ordre de 40 à 250°C, pendant une durée telle que le polymère silicié obtenu présente un taux de copolymérisation correspondant au degré de connectivité moyen réduit Θ_n/m des atomes de silicium dérivés du composé organique du silicium (B) de l'ordre de 0,5 à moins de 1, de préférence de l'ordre de 0,65 à 0,99, et telle que ledit polymère silicié supporté renferme une quantité d'eau de l'ordre de 5 à 30%, de préférence de l'ordre de 15 à 30% par rapport audit polymère silicié exprimé en sec.

La quantité dudit support peut être de l'ordre de 30 à 75 parties, de préférence de l'ordre de 40 à 70 parties en poids pour 100 parties de produit fini (le produit fini considéré étant constitué dudit polymère silicié avec sa teneur en eau et dudit support).

Il a été constaté que le nouveau polymère silicié dérivé d'un silicate de métal alcalin (A) et d'un composé organique du silicium (B1), supporté ou non, ainsi que les polymères siliciés dérivés d'un silicate de métal alcalin (A) et des polyorganosiloxanes ou organosilanes (B), supportés ou non, sont susceptibles de diminuer la tension superficielle des milieux aqueux. Cette mesure d'abaissement de tension superficielle peut être effectuée à l'aide d'un tensio-mètre de marque LAUDA par la méthode de l'anneau.

La présente invention a donc également pour objet un adjuvant de détergence tensio-actif à bases desdits polymères siliciés, supportés ou non, ainsi que l'utilisation desdits adjuvants tensio-actifs dans les compositions détergentes.

Lesdits adjuvants de détergence, éventuellement tensio-actifs, faisant l'objet de l'invention, sont dotés notamment de propriétés hydrofugeantes, dispersantes, séquestrantes des ions calcium et magnésium, d'anti-redéposition des salissures, d'anti-corrosion des métaux.

Ils peuvent être utilisés notamment comme agent séquestrant des ions calcium éventuellement comme tensio-actif anionique, en détergence ménagère ou industrielle (lavage ménager ou industriel des textiles ou de la vaisselle, traitement de surfaces industrielles telles que sols, murs, carrelages, sanitaires ...), pour le traitement anticorrosion et hydrofugeant des surfaces métalliques, pour le nettoyage traitant de carrosseries de voitures, chassis de poids lourds ou d'engins de chantiers ...

Un autre objet de l'invention consiste en une composition détergente contenant lesdits adjuvants de détergence, éventuellement tensio-actifs, supportés ou non.

On entend par composition détergente toute formulation pouvant s'appliquer dans le domaine du nettoyage ménager (formulations lessivielles en poudre destinées à un emploi tant en machine, lave-linge ou lave-vaisselle par exemple, qu'à la main ou autre moyen) ou industriel (traitement de surfaces industrielles dures telles que sols, murs, carrelages, sanitaires ...).

Selon l'invention ladite composition détergente peut contenir de l'ordre de 1 à 60%, de préférence de l'ordre de 5 à 50% de son poids exprimé en matière sèche, dudit adjuvant polymère silicié éventuellement tensio-actif.

A côté dudit adjuvant polymère silicié éventuellemnt tensio-actif, peuvent être présents dans lesdites compositions détergentes, d'autres additifs du type de ceux décrits ci-après :

- AGENTS TENSIO-ACTIFS autres, en quantités correspondant à environ 3-40% en poids par rapport à la composition détergente, agents tensio-actifs tels que

agents tensio-actifs anioniques

. les alkylesters sulfonates de formule R-CH(SO_3M)-COOR', où R représente un radical alkyle en C_{8-20}, de préférence en C_{10}-C_{16}, R' un radical alkyle en C_1-C_6, de préférence en C_1-C_3 et M un cation alcalin (sodium, potassium, lithium), ammonium substitué ou non substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-, tetraméthylammonium, diméthylpiperidinium ...) ou dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine ...). On peut citer tout particulièrement les méthyl ester sulfonates dont les radical R est en C_{14}-C_{16} ;

. les alkylsulfates de formule ROSO_3M, où R représente un radical alkyle ou hydroxyalkyle en C_{10}-C_{24}, de préférence en C_{12}-C_{20} et tout particulièrement en C_{12}-C_{18}, M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que ci-dessus, ainsi que leurs dérivés éthoxylénés (OE) et/ou propoxylénés (OP), présentant en moyenne de 0,5 à 6 motifs, de préférence de 0,5 à 3 motifs OE et/ou OP ;

. les alkylamides sulfates de formule RCONHR'OSO_3M où R représente un radical alkyle en C_2-C_{22}, de préférence en C_6-C_{20}, R' un radical alkyle en C_2-C_3, M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que ci-dessus, ainsi que leurs dérivés éthoxylénés (OE) et/ou propoxylénés (OP), présentant en moyenne de 0,5 à 60 motifs OE et/ou OP ;

. les sels d'acides gras saturés ou insaturés en C_8-C_{24}, de préférence en C_{14}-C_{20}, les alkylbenzènesulfonates en C_9-C_{20}, les alkylsulfonates primaires ou secondaires en C_8-C_{22}, les alkylglycérol sulfonates, les acides polycarboxyliques sulfonés décrits dans GB-A-1 082 179, les sulfonates de paraffine, les N-acyl N-alkyltaurates, les alkylphosphates, les alkyliséthionates, les alkylsuccinamates les alkylsulfosuccinates, les monoesters ou diesters de sulfosuccinates, les N-acyl sarcosinates, les sulfates d'alkylglycosides, les polyéthoxycarboxylates

le cation étant un métal alcalin (sodium, potassium, lithium), un reste ammonium substitué ou non substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-, tetraméthylammonium, diméthylpiperidinium ...) ou dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine ...) ;

agents tensio-actifs non-ioniques

. les alkylphénols polyoxyalkylénés (polyéthoxyéthylénés, polyoxypropylénés, polyoxybutylénés) dont le substituant alkyle est en C_6-C_{12} et contenant de 5 à 25 motifs oxyalkylènes ; à titre d'exemple, on peut citer les TRITON X-45, X-114, X-100 ou X-102 commercialisés par Rohm & Haas Cy. ;

. les glucosamide, glucamide ;

. les glycérolamides dérivés de N-alkylamines (US-A-5,223,179 et FR-A-1,585,966)

. les alcools aliphatiques en C_8-C_{22} polyoxyalkylénés contenant de 1 à 25 motifs oxyalkylènes (oxyéthylène, oxypropylène) ; à titre d'exemple, on peut citer les TERGITOL 15-S-9, TERGITOL 24-L-6 NMW commercialisés par Union Carbide Corp., NEODOL 45-9, NEODOL 23-65, NEODOL 45-7, NEODOL 45-4 commercialisés par Shell Chemical Cy., KYRO EOB commercialisé par The Procter & Gamble Cy.

. les produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène avec un composé hydrophobe résultant de la condensation de l'oxyde de propylène avec le propylène glycol, tels les PLURONIC commercialisés par BASF ;

. les produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène le composé résultant de la condensation de l'oxyde de propylène avec l'éthylènediamine, tels les TETRONIC commercialisés par BASF ;

. les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl C_{10}-C_{18} diméthylamines, les oxydes d'alkoxy C_8-C_{22} éthyl dihydroxy éthylamines ;

. les alkylpolyglycosides décrits dans US-A-4 565 647 ;

. les amides d'acides gras en C_8-C_{20}

. les acides gras éthoxylés

. les amides gras éthoxylés

. les amines éthoxylées

<u>agents tensio-actifs cationiques</u>

. les halogénures d'alkyldiméthylammonium

<u>agents tensio-actifs amphotères et zwitterioniques</u>

. les alkyldiméthylbétaïnes, les alkylamidopropyldiméthylbétaïnes, les alkyltriméthylsulfobétaïnes, lles produits de condensation d'acides gras et d'hydrolysats de proteines.

- AGENTS ADJUVANTS DE DETERGENCE ("BUILDERS"), en quantités correspondant à environ 5-50%, de preférence à environ 5-30% en poids pour les formules détergentes liquides, ou à environ 10-80%, de preférence 15-50% en poids pour les formules détergentes en poudres, agents builders tels que

<u>adjuvants inorganiques</u>

. les polyphosphates (tripolyphosphates, pyrophosphates, orthophosphates, hexamétaphosphates) de métaux alcalins, d'ammonium ou d'alcanolamines

. les tetraborates ou les précurseurs de borates

. les silicates lamellaires décrits dans US-A-4 664 839

. les carbonates (bicarbonates, sesquicarbonates) alcalins ou alcalino-terreux

. . les aminosilicates cristallins ou amorphes de métaux alcalins (sodium, potassium) ou d'ammonium, tels que les zéolithes A, P, X ... ; la zéolithe A de taille de particules de l'ordre de 0,1-10 micromètres est préférée

adjuvants organiques

. les polyphosphonates hydrosolubles (éthane 1-hydroxy-1, 1-diphosphonates, sels de méthylène diphosphonates ...)

. les sels hydrosolubles de polymères ou de copolymères carboxyliques ou leurs sels hydrosolubles tels que

. les ethers polycarboxylates (acide oxydisuccinique et ses sels, tartrate monosuccinic acide et ses sels, tartrate disuccinic acide et ses sels

. les ethers hydroxypolycarboxylates

. l'acide citrique et ses sels, l'acide mellitique, l'acide succinique et leurs sels

. les sels d'acides polyacétiques (éthylènediaminetetraacétates, nitrilotriacétates, N-(2 hydroxyéthyl)-nitrilodiacétates)

. les acides alkyl C5-C20 succiniques et leurs sels(2-dodécénylsuccinates, lauryl succinates,)

. les esters polyacétals carboxyliques

. l'acide polyaspartique, l'acide polyglutamique et leurs sels

. les polyimides dérivés de la polycondensation de l'acide aspartique et/ou de l'acide glutamique

. les dérivés polycarboxyméthylés de l'acide glutamique ou d'autres acides aminés

- AGENTS DE BLANCHIMENT, en quantités d'environ 0,1-20%, de préférence environ 1-10% en poids, éventuellement associés à des ACTIVATEURS DE BLANCHIMENT, en quantités d'environ 0,1-60%, de préférence d'environ 0,5-40% en poids, agents et activateurs tels que

agents de blanchiment

. les perborates tels que le perborate de sodium monohydraté ou tétrahydraté

. les composés peroxygénés tels que le carbonate de sodium peroxyhydraté, le pyrophosphate peroxyhydraté, l'urée peroxyhydratée, le peroxyde de sodium, le persulfate de de sodium

de préférence associés à un activateur de blanchiment générant in situ dans le milieu lessiviel, un peroxyacide carboxylique ; parmi ces activateurs, on peut mentionner, la tetraacetyléthylène diamine, la tetraacétyl méthylène diamine, le tetraacétyl glycoluryl, le p-acétoxybenzène sulfonate de sodium, le pentaacétyl glucose, l'octaacétyl lactose ...

. les acides percarboxyliques et leurs sels (appelés "percarbonates") tels que le monoperoxyphtalate de magnésium hexahydraté, le métachloroperbenzoate de

magnésium, l'acide 4-nonylamino-4-oxoperoxybutyrique, l'acide 6-nonylamino-6-oxoperoxycaproique, l'acide diperoxydodécanedioique, le nonylamide de l'acide peroxysuccinique, l' acide décyldiperoxysuccinique.

Ces agents peuvent être associés à au moins un des agents anti-salissures ou anti-redéposition mentionnés ci-après.

Peuvent également être mentionnés des agents de blanchiments non oxygénés, agissant par photoactivation en présence d'oxygène, agents tels que les phtalocyanines d'aluminium et/ou de zinc sulfonées

AGENTS ANTI-SALISSURES, en quantités de l'ordre de 0,01-10%, de préférence environ 0,1-5%, et tout particulièrement de l'ordre de 0,2-3% en poids, agents tels que

. les dérivés cellulosiques tels que les hydroxyéthers de cellulose, la méthylcellulose, l'éthylcellulose, l'hydroxypropyl méthylcellulose, l'hydroxybutyl méthylcellulose

. les polyvinylesters greffés sur des troncs polyalkylenes tels que les polyvinylacétates greffés sur des troncs polyoxyéthylènes (EP-A-219 048)

. les alcools polyvinyliques

. les copolymères polyesters à base de motifs ethylène téréphtalate et/ou propylène téréphtalate et polyoxyéthylène téréphtalate, avec un rapport molaire (nombre de motifs) ethylène téréphtalate et/ou propylène téréphalate / (nombre de motifs) polyoxyéthylène téréphtalate de l'ordre de 1/10 à 10/1, de préférence de l'ordre de 1/1 à 9/1, les polyoxyéthylène téréphtalates présentant des unités polyoxyéthylène ayant un poids moléculaire de l'ordre de 300 à 5000, de préférence de l'ordre de 600 à 5000 (US-A-3 959 230, US-A-3 893 929, US-A-4 116 896, US-A-4 702 857, US-A-4 770 666) ;

. les oligomères polyesters sulfonés obtenus par sulfonation d'un oligomère dérivé de de l'alcool allylique éthoxylé, du diméthyltéréphtalate et du 1,2 propylène diol, présentant de 1 à 4 groupes sulfonés (US-A-4 968 451)

. les copolymères polyesters à base de motifs propylène téréphtalate et polyoxyéthylène téréphtalate et terminés par des motifs éthyles, méthyles (US-A-4 711 730) ou des oligomères polyesters terminés par des groupes alkylpolyéthoxy (US-A-4 702 857) ou des groupes anioniques sulfopolyéthoxy (US-A-4 721 580), sulfoaroyles (US-A-4 877 896)

. les polyesters-polyuréthanes obtenus par réaction d'un polyesters de masse moléculaire en nombre de 300-4000 obtenus à partir d'acide adipique et/ou d'acide téréptalique et/ou d'acide sulfoisophtalique et d'un diol de masse inférieure à 300, sur un prépolymère à groupements isocyanates terminaux obtenus à partir d'un polyoxyéthylène glycol de masse moléculaire de 600-4000 et d'un diisocyanate ((FR-A-2 334 698)

- AGENTS ANTI-REDEPOSITION, en quantités d'environ 0,01-10% en poids pour une composition détergente en poudre, d'environ 0,01-5%en poids pour une composition détergente liquide, agents tels que

. les monoamines ou polyamines éthoxylées, les polymères d'amines éthoxylées (US-A-4 597 898, EP-A-11 984)

. la carboxyméthylcellulose

. les oligomères polyesters sulfonés obtenus par condensation de l'acide isophtalique, du sulfosuccinate de diméthyle et de diéthylène glycol (FR-A-2 236 926)

. les polyvinylpyrollidones

- AGENTS CHELATANTS du fer et du magnésium, en quantités de l'ordre de 0,1-10%, de préférence de l'ordre de 0,1-3% en poids, agents tels que

. les aminocarboxylates tels que les éthylènediaminetétraacétates, hydroxyéthyl éthylènediaminetriacétates, nitrilotriacétates

. les aminophosphonates tels que les nitrilotris(méthylène phosphonates)

. les composés aromatiques polyfonctionnels tels que les dihydroxydisulfobenzènes

- AGENTS DISPERSANTS POLYMERIQUES, en quantité de l'ordre de 0,1-7% en poids, pour contrôler la dureté en calcium et magnésium, agents tels que

. les sels hydrosolubles d'acides polycarboxyliques de masse moléculaire de l'ordre de 2000 à 100 000, obtenus par polymérisation ou copolymérisation d'acides carboxyliques éthyléniquement insaturés tels que acide acryliqiue, acide ou anhydride maleique, acide fumarique, acide itaconique, acide aconitique, acide mesaconique, acide citraconique, acide méthylènemalonique , et tout particulièrement les polyacrylates de masse moléculaire de l'ordre de 2 000 à 10 000 (US-A-3 308 067), les copolymères d'acide arylique et d'anhydride maleique de masse moléculaire de l'ordre de 5 000 à 75 000 (EP-A-66 915)

. les polyéthylèneglycols de masse moléculaire de l'ordre de 1000 à 50 000

- AGENTS DE FLUORESCENCE (BRIGHTENERS), en quantité d'environ 0,05-1,2% en poids, agents tels que

les dérivés de stilbène, pyrazoline, coumarine, acide fumarique, acide cinnamique, , azoles, methinecyanines, thiophènes ... ("The production and application of fluorescent brightening agents" - M. Zahradnik, publié par John Wiley & Sons, New York-1982-)

- AGENTS SUPPRESSEURS DE MOUSSES, en quantités pouvant aller jusqu'à 5% en poids, agents tels que

. les acides gras monocarboxyliques en C_{10}-C_{24} ou leurs sels alcalins, d'ammonium ou alcanolamines, les triglycérides d'acides gras

. les hydrocarbures saturés ou insaturés aliphatiques, alicycliques, aromatiques ou hétérocycliques, tels que les paraffines, les cires

. les N-alkylaminotriazines

. les monostéarylphosphates, les monostéaryl alcool phosphates

. les huiles ou résines polyorganosiloxanes éventuellement combinées avec des particules de silice

- AGENTS ADOUCISSANTS, en quantités d'environ 0,5-10% en poids, agents tels que les argiles

- ENZYMES en quantité pouvant aller jusqu'à 5mg en poids, de préférence de l'ordre de 0,05-3mg d'enzyme active /g de composition détergente, enzymes telles que

. les protéases, amylases, lipases, cellulases, peroxydases (US-A-3 553 139, US-A-4 101 457, US-A-4 507 219, US-A-4 261 868

- AUTRES ADDITIFS tels que

. des alcools (méthanol, éthanol, propanol, isopropanol, propanediol, éthylène glycol, glycérine)

. des agents tampons

. des parfums

. des pigments

Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif.

TEST DE SEQUESTRATION DU CALCIUM

Ce test consiste à ajouter à l'instant t=0, à une solution de CaCl2 (3.10^{-3} M en milieu tamponné à pH 10, tampon constitué de glycine, NaCl et NaOH), l'adjuvant de détergence à une concentration de 1 g/l (concentration exprimée en extrait sec). On suit alors au cours du temps la concentration en Ca^{++} libre à l'aide d'une électrode spécifique préalablement étalonnée.

Les essais ont été réalisés avec 500 ml de solution dans un réacteur thermostaté en verre. La durée moyenne des tests est de 900 secondes et la température de 25°C.

On établit la courbe [Ca^{++}. 10^{-3} M libre] en %, en fonction du temps exprimé en secondes.

POUVOIR DETERGENT

PRINCIPE

Le test simule un lavage en machine simplifié, à l'aide d'un tergotomètre. Il consiste à laver à 40°C des éprouvettes de tissus salis de façon standard et uniforme, avec seulement l'adjuvant à tester à une concentration de 1,75g (en matière active) / litre. Le lavage dure 20 minutes et la détergence est évaluée par mesure, à l'aide d'un colorimètre, de la blancheur des pièces de tissu, avant et après lavage.

APPAREILLAGE ET MATERIEL

Matériel

- Tergotomètre : "U.S. TESTING CO. Inc" HOBOKEN N.J. Modèle 7243

- Glaceuse pour repasser les échantillons de tissu après lavage
- Appareil de mesure de couleurs "Dr Lange LUCI 100".

Tissus

Les tissus standards (éprouvettes) sont fabriqués par le CFT (Center For Test materials). Ils ont les caractéristiques suivantes :

- 2 éprouvettes salies sang sur coton (CS1) : 10 cm x 12 cm
- 2 éprouvettes salies cacao sur coton (CS2) : 10 cm x 12 cm
- 2 éprouvettes salies huile-suie sur coton (AS2) : 10 cm x 12 cm
- 2 éprouvettes salies encre-huile sur polyester/coton (EMPA 104) : 10 cm x 12 cm
- 2 éprouvettes salies sébum sur coton (KREFELD 10D) : 10 cm x 12 cm
- 2 éprouvettes salies sébum sur polyester (KREFELD 30D) : 10 cm x 12 cm
- 2 éprouvettes salies suie sur polyester (TF DACRON) : 10 cm x 12 cm
- 2 éprouvettes salies suie sur polyester/coton (DACRON) : 10 cm x 12 cm
- 2 éprouvettes non salies sur coton (CN1) : 10 cm x 12 cm
- 2 éprouvettes non salies sur polyester/coton (PCN1) : 10 cm x 12 cm

MODE OPERATOIRE

Test de détergence

Le tergotomètre est un appareil constitué de 6 pots de 2 litres en inox sur lesquels sont adaptés des agitateurs que l'on règle à 100 cycles par minute (100 aller-retours). Les pots sont placés dans une cuve d'eau régulée à 40°C.

Dans chaque pot on met 1 litre d'eau dure 30°TH (eau de source de Contrexéville diluée).

Les 16 éprouvettes salies et les 4 éprouvettes non salies sont introduites une à une dans le pot du tergotomètre. L'adjuvant est ajouté, puis de l'eau froide est introduite. Le fait d'utiliser de l'eau froide se caractérise par une diminution de la température du bain thermostaté. Cependant la température atteint 40°C dans un temps inférieur à 2 minutes. L'agitation est déclenchée juste après l'introduction de l'eau. Après 20 minutes de lavage, l'eau est jetée.

Les tissus sont rincés trois fois à l'eau de ville, puis essorés à la main et séchés à plat individuellement entre deux feuilles de papier blanc absorbant.

Les tissus sont à nouveau mis entre deux feuilles de papier absorbant propres, et repassés dans la glaceuse à une température voisine de 110°C.

Mesure de couleurs

Les mesures sont effectuées avec le colorimètre "LUCI 100" avant et après lavage selon le système "L", "a", "b" (Echelle du noir au blanc, du vert au rouge et du bleu au jaune) pour mesurer le pouvoir détergent des adjuvants testés (augmentation de la blancheur des pièces de tissus salis).

Calcul de la détergence

La valeur "DE" (détergence) est calculée pour chaque type de tissu en faisant la somme géométrique des écarts de couleurs DL, Da et Db avant et après lavage sur les tissus salis, soit $DE = (DL^2 + Da^2 + Db^2)^{1/2}$.

Témoin

Le test ci-dessus est réalisé en utilisant comme adjuvant 1,75 g / litre (en matière active) de silicate de sodium atomisé de rapport SiO_2/Na_2O de 2.

Les résultats obtenus sont les suivants :

. Détergence cumulée DE = 116,87

. Redéposition sur coton CN1 = 7,75

. Redéposition sur polyester/coton PCN1 = 7,32

Exemple 1

On mélange :

- 95 parties en poids exprimées en sec, d'une solution de silicate de sodium à 44,7 % d'extrait sec de rapport SiO_2/Na_2O de 2,1

- et 5 parties en poids exprimées en sec, d'une solution de méthylsiliconate de potassium RHODORSIL 51T® (commercialisée par RHONE-POULENC) à 45,1% d'extrait sec

Les deux réactifs réagissent spontanément.

La solution de précopolymérisat obtenue est homogénéisée pendant 15 minutes.

On poursuit le copolymérisation par séchage de la solution dans un atomiseur APV commercialisé par APV (température des gaz d'entrée : 250°C ; température des gaz de sortie : 120°C ; temps de séjour de 1 seconde environ).

Le solide obtenu est broyé jusqu'à obtenir des particules de 800 µm en moyenne et analysé par RMN du silicium 29.

Les mesures de RMN effectuées sur le solide montrent que le produit obtenu présente

- un degré de connectivité moyen des atomes de silicium provenant du méthylsiliconate Θ_n de 2,69, soit un degré de connectivité moyen réduit Θ_n/m de 2,69 / 3, soit 0,9 environ

- un degré de connectivité moyen des atomes de silicium provenant du silicate Q_n de 2,47.

- une teneur en eau de 19% (évaluation par mesure de la perte au feu à 700°C du produit)

Les particules sont ensuite mises en solution dans l'eau de manière à obtenir 2g/l de matière sèche.

La tension superficielle de la solution à l'interface eau - air obtenue est mesurée à l'aide d'un tensio-mètre de marque LAUDA, par la méthode de l'anneau.

Celle-ci est de 49,3 . 10^{-5}N/cm, contre 70,6 . 10^{-5}N/cm pour l'eau seule.
On constate donc un abaissement de la tension superficielle de 21,3 . 10^{-5}N/cm.

Exemple 2

On répète l'opération décrite à l'exemple précédent, en remplaçant l'étape de séchage par atomisation, par une opération de séchage en couche mince de 5mm dans une étuve à 105°C pendant 48 heures.
Le solide obtenu est broyé jusqu'à obtenir des particules de 800 µm en moyenne et analysé par RMN du silicium 29.
Les mesures de RMN effectuées sur le solide montrent que le produit obtenu présente
- un degré de connectivité moyen des atomes de silicium provenant du méthylsiliconate Θ_n de 3,0 , soit un degré de connectivité moyen réduit Θ_n/m de 3 / 3, soit 1.
- un degré de connectivité moyen des atomes de silicium provenant du silicate Q_n de 2,51.
- une teneur en eau de 23,3% (évaluation par mesure de la perte au feu à 700°C du produit)

Les particules sont ensuite mises en solution dans l'eau de manière à obtenir 2g/l de matière sèche.
La tension superficielle de la solution à l'interface eau - air obtenue est mesurée à l'aide d'un tensio-mètre de marque LAUDA, par la méthode de l'anneau.
Celle-ci est de 70,3 . 10^{-5}N/cm, contre 70,6 . 10^{-5}N/cm pour l'eau seule.
On ne constate donc que peu d'abaissement de la tension superficielle.

Exemple 3

On mélange :

- 90 parties en poids exprimées en sec, d'une solution de silicate de sodium à 44,7% d'extrait sec de rapport SiO_2/Na_2O de 2,1
- et 10 parties en poids exprimées en sec, d'une solution de méthylsiliconate de potassium RHODORSIL 51T® (commercialisée par RHONE-POULENC) à 45,1% d'extrait sec

On laisse réagir les deux solutions à température ambiante pendant 30 minutes environ.
La solution est ensuite diluée avec de l'eau permutée jusqu'à obtenir une concentration finale de 100g/l exprimée en silicium.

Les mesures de RMN ont été effectuées sur la solution ; les spectres RMN du silicium 29 sont enrégistrés sur un spectromètre BRUKER de modèle AC 300 P, équipé d'une sonde liquide 10mm sans signal résiduel du silicium de type 300 SB, modèle Z 01410/0168.

Les proportions des degrés de connectivité Θ_i sont obtenues par intégration des massifs du spectre acquis par la séquence INEPT dans les conditions données pa P. Lux, F. Brunet, H. Desvaux et J. Virlet dans "Magnetic Resonance in Chemistry Vol 31, 623-631 (1993).

Ces mesures montrent que le produit obtenu présente

- un degré de connectivité moyen des atomes de silicium provenant du méthylsiliconate Θ_n de 1,06 , soit un degré de connectivité moyen réduit Θ_n/m de 1,06 / 3, soit 0,35.
- un degré de connectivité moyen des atomes de silicium provenant du silicate Q_n de 1,99.

La solution est ensuite diluée de manière à obtenir 2g/l de matière sèche.

La tension superficielle de la solution à l'interface eau - air obtenue est mesurée à l'aide d'un tensio-mètre de marque LAUDA, par la méthode de l'anneau.

Celle-ci est de 72 . 10^{-5}N/cm, contre 70,6 . 10^{-5}N/cm pour l'eau seule.

On ne constate donc pas d'abaissement de la tension superficielle.

Exemple 4

On répète l'opération décrite à l'exemple 1, en remplaçant l'étape de séchage par atomisation, par une opération de séchage en couche épaisse de 2cm dans une étuve à 105°C pendant 48 heures.

Le solide obtenu est broyé jusqu'à obtenir des particules de 800 µm en moyenne.

Il présente

- une teneur en eau de 18,3% (évaluation par mesure de la perte au feu à 700°C du produit)

Les particules sont ensuite mises en solution dans l'eau de manière à obtenir la concentration en matière sèche donnée dans le tableau ci-dessous.

La tension superficielle de la solution à l'interface eau - air obtenue (mesure à l'aide d'un tensio-mètre de marque LAUDA, par la méthode de l'anneau), en fonction de la concentration de la solution, figure dans le tableau suivant.

masse de silicate (g)	masse de siliconate (g)	concentration (g/l)	tension superficielle (10^{-5}N/cm)
95	5	0,981	66,1
95	5	2,394	52,4

Exemple 5

On répète l'opération décrite à l'exemple 4, en mettant en oeuvre 1 partie de siliconate pour 99 parties de silicate.

Le solide obtenu présente une teneur en eau de 24,8% (évaluation par mesure de la perte au feu à 700°C du produit)

La tension superficielle de la solution à l'interface eau - air obtenue (mesure à l'aide d'un tensio-mètre de marque LAUDA, par la méthode de l'anneau), en fonction de la concentration de la solution, figure dans le tableau suivant

masse de silicate (g)	masse de siliconate (g)	concentration (g/l)	tension superficielle (10^{-5}N/cm)
99	1	1,155	55,4
99	1	2,572	45,4

Exemples 6-10

On mélange, selon les quantités (exprimées en matière sèche) données au tableau ci-dessous :

- une solution de silicate de sodium à 44,7 % d'extrait sec de rapport SiO_2/Na_2O de 2,1
- et du cyclooctaméthyltetrasiloxane commercialisé par par Rhône-Poulenc sous le nom de SILOX D4®

La solution de précopolymérisat obtenue est homogénéisée pendant 30 minutes.

On poursuit le copolymérisation par séchage de la solution dans une étuve à 105°C en couche épaisse de 4 cm pendant 7 jours.

Le solide est broyé puis dissous.

Les caractéristiques du produit obtenu sont les suivantes

ex	masse de silicate (g)	masse de D4 (g)	concentration (g/l)	tension superficielle (10^{-5}N/cm)	teneur en eau (%)	DE cumulée
6	100	0,5	0,928	69,6	22,18	
6	100	0,5	2,259	54,9		
7	100	1	2,448	57,9	20,93	
8	100	2	1,053	64,3	20,17	
8	100	2	1,975	55,5		
9	100	5	1,252	67,2	18,14	121,1
9	100	5	2,411	55,4		
10	100	10	1,281	68,5	19,65	
10	100	10	2,232	57		

Exemples 11-12

On répète l'opération décrite aux exemples 6-10, en remplaçant le SILOX D4® par l'huile silicone αω bis(hydroxy)polydiméthylsiloxane H48 V50 commercialisée par Rhône Poulenc.

Les caractéristiques du produit obtenu sont données au tableau suivant.

exemple	masse de silicate (g)	masse de silicone (g)	concentration (g/l)	tension superficielle (10^{-5}N/cm)	teneur en eau (%)
11	100	0,5	1,292	68,8	16,95
11	100	0,5	2,29	57,7	
12	100	1	2,088	68,2	18,47

Exemples 13-16

On répète l'opération décrite aux exemples 6-10, en remplaçant le SILOX D4® par du méthyltriéthoxysilane (MTEOS) de formule Me Si $(OEt)_3$.

Les caractéristiques du produit obtenu sont données au tableau suivant.

ex	masse de silicate (g)	masse de MTEOS (g)	concentration (g/l)	tension superficielle (10^{-5}N/cm)	teneur en eau (%)	DE cumulée
13	100	1	0,934	63,5		
13	100	1	2,414	48		
14	100	2	0,993	64,7	18,5	
14	100	2	2,075	53,8		
15	100	3	0,906	65,2	19,8	121,8
15	100	3	2,039	51		
16	100	5	0,953	62	25,2	
16	100	5	2,166	60,4		

Exemples 17-18

On répète l'opération décrite aux exemples 6-10, en remplaçant le SILOX D4® par de l'octyltriéthoxysilane (OTEOS) de formule C_8H_{17} Si $(OEt)_3$.

Les caractéristiques du produit sont données au tableau suivant.

ex	masse de silicate (g)	masse de OTOES (g)	concentration (g/l)	tension superficielle (10^{-5}N/cm)	teneur en eau (%)	DE cumulée
17	100	0,5	0,922	55,7	23	
17	100	0,5	2,637	45,5		
18	95	5	1	56,5	28,5	118,7
18	95	5	2	44		

Exemples 19-20

On répète les opérations décrites aux exemples 6-10, en réalisant l'étape de séchage de la solution dans une étuve à 105°C, en couche épaisse de 2cm pendant 1 semaine.

Les caractéristiques du produit obtenu sont les suivantes

ex	masse de silicate (g)	masse de D4 (g)	concentration (g/l)	tension superficielle (10^{-5}N/cm)	teneur en eau (%)	DE cumulée
19	99	1	1	63	27,1	
19	99	1	2	56,5		
20	95	5	1	63	28,8	121,1
20	95	5	2	55		

Exemple 21

On répète l'opérartion décrite à l'exemple 1 à partir de

- 99 parties en poids exprimées en sec, d'une solution de silicate de sodium à 44,7 % d'extrait sec de rapport SiO_2/Na_2O de 2,1
- et 1 partie en poids exprimées en sec, d'une solution de méthylsiliconate de potassium RHODORSIL 51T® (commercialisée par RHONE-POULENC) à 45,1% d'extrait sec

Les caractéristiques du produit obtenu sont les suivantes

ex	masse de silicate (g)	masse de siliconate (g)	concentration (g/l)	tension superficielle (10^{-5}N/cm)	teneur en eau (%)	DE cumulée
21	99	1	1	51,2	19,4	122,5
21	99	1	2	40,1		

Exemples 22-23

Les adjuvants des exemples 19 et 20 sont à nouveaux broyés au mortier puis séchés à l'étuve en couche mince de 5mm, à 70°C pendant 24 heures.

Les caractéristiques des produits obtenus sont les suivantes

ex	masse de silicate (g)	masse de D4 (g)	concentration (g/l)	tension superficielle (10^{-5}N/cm)	teneur en eau (%)	DE cumulée
22	99	0,5	1	68	20,1	120,1
22	99	0,5	2	55		
23	95	5	1	65	19,7	125,2
23	95	5	2	53		

Exemple 24

L'adjuvant de l'exemple 18 est à nouveaux broyé au mortier, puis séché à l'étuve en couche mince de 5mm, à 70°C pendant 24 heures.

Leurs caractéristiques sont les suivantes

ex	masse de silicate (g)	masse de OTEOS (g)	concentration (g/l)	tension superficielle (10^{-5}N/cm)	teneur en eau (%)	DE cumulée
24	95	5	1	50,5	19,2	124,2
24	95	5	2	45		

Exemple 25

D'une part, on charge dans un mélangeur LODIGE M5G® (commercialisé par LODIGE), 1800g de carbonate de sodium présentant un diamètre moyen de l'ordre de 110µm.

D'autre part, on prépare une solution de précopolymérisat par mélange et homogéneisation pendant 15 minutes de :

- 99 parties en poids exprimées en sec, d'une solution de silicate de sodium à 44,7 % d'extrait sec de rapport SiO_2/Na_2O de 2,1

- et 1 partie en poids exprimée en sec, d'une solution de méthylsiliconate de potassium RHODORSIL 51T® (commercialisée par RHONE-POULENC) à 45,1% d'extrait sec.

Après fermeture et mise en rotation du mélangeur LODIGE, à une vitesse de 400t/min, on introduit par pulvérisation 2150g de solution de précopolymérisat.

Après 5 minutes d'addition de la solution, 5 minutes supplémentaires de mélange par rotation, on évacue les cogranulés formés que l'on laisse séjourner à l'air libre pendant 2 heures à la température ambiante.

On récupère des cogranulés présentant :

- une teneur en carbonate de 53,3% en poids
- une teneur en polymère silicié de 28,1% en poids
- une teneur en eau de 18,6% en poids
- un diamètre moyen de 600µm

cogranulés dont les caractéristiques sont les suivantes :

concentration (g/l)	tension superficielle (10^{-5}N/cm)
1	61
2	54,7

Propriétés anti-redéposition

Les propriétés anti-redéposition des adjuvants de l'invention peuvent être mises en évidence par comparaison des résultats de détergence sur tissus blancs standards coton CN1 et polyester/coton PCN1, obtenus selon le test décrit ci-dessus, avec ceux obtenus en remplaçant l'adjuvant de l'invention par la même quantité (1,75g/l) de silicate de sodium atomisé de rapport SiO_2/Na_2O de 2.

redéposition sur	silicate atomisé	adjuvant de l'exemple 19	22	20	23	18	24
CN1	7,75	5,75	4,18	4,92	5,57	3,95	4,66
PCN1	7,32	3,02	2,62	2,29	2,94	2,4	2,92

Séquestration du calcium

La figure 1 met en évidence la capacité de séquestration des adjuvants des exemples 1, 18 et 16.

REVENDICATIONS

1) Adjuvant de détergence polymère silicié à base d'un copolymère silicaté organominéral, polymère silicié susceptible d'être obtenu par polymérisation par condensation

- d'au moins un silicate de métal alcalin (A) de rapport molaire SiO_2/M_2O de l'ordre de 0,5 à 4, de préférence de l'ordre de 1,2 à 3,5 , le symbole M représentant un cation ammonium ou un métal alcalin

- et d'au moins un composé organique du silicium (B) choisi parmi

* les polyorganosiloxanes comprenant des motifs de formule

$$R_aY_bSiO_{[4-(a+b)]/2}$$

formule dans laquelle,

. (a+b) peut aller de 1 à 3, avec a égal ou supérieur à 1 et b égal à 0 ou 1,

. R représente un groupe hydrocarboné , semblable ou différent, contenant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 18 atomes de carbone, éventuellement halogéné et renfermant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes azote ou oxygène

. Y est un groupe hydroxyle,

* les organosiliconates de métaux alcalins de formule

$$R_n\ Si\ (OM)_p\ (OH)_{4-(n+p)}$$

et/ou les produits de condensation qui en dérivent,

formule dans laquelle,

. (n+p) est inférieur ou égal à 4, avec n pouvant aller de 1 à 3 et p supérieur ou égal à 1,

. R a la définition ci-dessus,

. M représente un cation ammonium ou de préférence un métal alcalin,

* les organosilanes de formule

$$R_nSiX_{4-n}$$

formule dans laquelle

. R et n ont la définition donnée ci-dessus,

. X, semblable ou différent, représente un groupe alcoxyle contenant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe hydroxyle ou un atome d'halogène.

2) Adjuvant selon la revendication 1), caractérisé en ce que le silicate (A)est un silicate d'ammonium, de sodium, potassium, lithium, et tout particulièrement de sodium ou de potassium.

3) Adjuvant selon la revendication 1) ou 2), caractérisé en ce que le composé organique du silicium (B) est choisi parmi :

. les méthylsiliconates de sodium ou de potassium de formule CH_3 Si $(ONa)_3$ ou CH_3 Si $(OK)_3$, les propylsiliconates de sodium ou de potassium de formule C_3H_7 Si $(ONa)_3$ ou C_3H_7 Si $(OK)_3$, les butylsiliconates de sodium ou de potassium de formule C_4H_9 Si $(ONa)_3$ ou C_4H_9 Si $(OK)_3$, les hexylsiliconates de sodium ou de potassium de formule C_6H_{13} Si $(ONa)_3$ ou C_6H_{13} Si $(OK)_3$, les octylsiliconates de sodium ou de potassium de formule C_8H_{17} Si $(ONa)_3$ ou C_8H_{17} Si $(OK)_3$, les diméthylsiliconates de sodium ou de potassium de formule $(CH_3)_2$ Si $(ONa)_2$ ou $(CH_3)_2$ Si $(OK)_2$, les méthylpropylsiliconates de sodium ou de potassium de formule $(CH_3)(C_3H_7)$ Si $(ONa)_2$ ou $(CH_3)(C_3H_7)$ Si $(OK)_2$, les méthylbutylsiliconates de sodium ou de potassium de formule $(CH_3)(C_4H_9)$ Si $(ONa)_2$ ou $(CH_3)(C_4H_9)$ Si $(OK)_2$, les méthylhexylsiliconates de sodium ou de potassium de formule $(CH_3)(C_6H_{13})$ Si $(ONa)_2$ ou $(CH_3)(C_6H_{13})$ Si $(OK)_2$, les méthyloctylsiliconates de sodium ou de potassium de formule $(CH_3)(C_8H_{17})$ Si $(ONa)_2$ ou $(CH_3)(C_8H_{17})$ Si $(OK)_2$
leurs mélanges et leurs condensats ;

. le méthyltriméthoxysilane de formule CH_3 Si $(OMe)_3$, le méthyltriéthoxysilane de formule CH_3 Si $(OEt)_3$, l'octyltriméthoxysilane de formule C_8H_{17} Si $(OMe)_3$, l'octyltriéthoxysilane de formule C_8H_{17} Si $(OEt)_3$, le diéthylènediaminetriéthoxysilane de formule H_2N-$(CH_2)_2$-NH-$(CH_2)_2$-Si $(OEt)_3$;

. le cyclooctaméthyltetrasiloxane D4, les α,ωbis(hydroxy)polydiméthylsiloxanes, les α,ωbis(hydroxy)polyméthyloctylsiloxanes, les polydiméthylsiloxanes, les polyméthyloctylsiloxanes.

4) Adjuvant selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le silicate (A) est mis en oeuvre sous la forme d'une solution aqueuse contenant de l'ordre de 5 à 55% en poids de matière sèche, de préférence de l'ordre de 35 à 55%, ou sous forme de solide pulvérulent ou granulaire, amorphe ou cristallin, pouvant contenir de 0 à 50% d'eau environ.

5) Adjuvant selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé organique du silicium (B) est mis en oeuvre sous forme de solution aqueuse, d'émulsion ou de microémulsion aqueuse.

6) Adjuvant selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le mélange réactionnel est constitué d'environ 10 à 99,9 parties en poids de silicate (A) et d'environ 90 à 0,1 parties de composé organique du silicium (B), de préférence d'au moins 40 parties en poids de (A) pour 100 parties en poids de (A) + (B).

7) Adjuvant selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'opération de copolymérisation par condensation est réalisée par mélange du silicate (A) et du composé organique du silicium (B) et/ou évaporation totale ou partielle de l'eau du mélange et/ou modification du pH du mélange ou de sa force ionique et/ou par chauffage du mélange.

8) Adjuvant selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il se présente sous forme absorbé et/ ou adsorbé sur un support minéral hydrosoluble.

9) Adjuvant selon la revendication 8) caractérisé en ce qu'il est supporté par du carbonate de sodium.

10) Adjuvant, supporté ou non, selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il renferme de l'ordre de 1 à 40% en poids d'eau, de préférence de 5 à 30% en poids d'eau par rapport au produit sec.

11) Polymère silicié à base d'un copolymère silicaté organominéral, polymère caractérisé en ce qu'il est susceptible d'être obtenu par copolymérisation par condensation,

- d'au moins un silicate de métal alcalin (A) de rapport molaire SiO_2/M_2O de l'ordre de 0,5 à 4, de préférence de l'ordre de 1,2 à 3,5 , le symbole M représentant un cation ammonium ou un métal alcalin
- et d'au moins un composé organique du silicium (B1) choisi parmi
  * les alkylsiliconates de métaux alcalins de formule (1)

$$R_m Si (OM)_{4-m} \qquad (1)$$

formule dans laquelle,

. m peut aller de 1 à 3, et de préférence est égal à 1 ou 2,

. R représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, semblable ou différent, contenant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 18 atomes de carbone, et tout particulièrement méthyle ou propyle, et renfermant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes azote ou oxygène

. M représente un proton, un cation ammonium ou de préférence un métal alcalin,

  * ou les condensats des siliconates de formule (1), solubles dans ledit silicate de métal alcalin (A) en solution aqueuse,

les quantités respectives de silicate de métal alcalin (A) et de composé organique du silicium (B1) correspondant à un rapport masse de Si issu du composé organique (B1) /

masse de Si total dans ledit polymère silicié de l'ordre de 0,001 à 0,5, de préférence de l'ordre de 0,002 à 0,25 ,
ledit polymère silicié présentant un degré de connectivité moyen réduit Θ_n/m de ses atomes de silicium dérivés du composé organique du silicium (B1) de l'ordre de 0,5 à moins de 1, de préférence de l'ordre de 0,65 à 0,99 , m étant défini dans la formule (1) ci-dessus.

12) Polymère silicié selon la revendication 11), caractérisé en ce qu'il présente une teneur en eau de l'ordre de 5 à 30%, de préférence de l'ordre de 15 à 30% de son poids.

13) Polymère silicié selon la revendication 11) ou 12), caractérisé en ce que le silicate (A) est un silicate d'ammonium, de sodium, potassium, lithium, et de préférence de sodium ou de potassium.

14) Polymère silicié selon l'une quelconque des revendications 11) à 13), caractérisé en ce que le composé organique du silicium (B1) est choisi parmi :
. les méthylsiliconates de sodium ou de potassium de formule CH_3 Si $(ONa)_3$ ou CH_3 Si $(OK)_3$, les propylsiliconates de sodium ou de potassium de formule C_3H_7 Si $(ONa)_3$ ou C_3H_7 Si $(OK)_3$, les butylsiliconates de sodium ou de potassium de formule C_4H_9 Si $(ONa)_3$ ou C_4H_9 Si $(OK)_3$, les hexylsiliconates de sodium ou de potassium de formule C_6H_{13} Si $(ONa)_3$ ou C_6H_{13} Si $(OK)_3$, les octylsiliconates de sodium ou de potassium de formule C_8H_{17} Si $(ONa)_3$ ou C_8H_{17} Si $(OK)_3$, les diméthylsiliconates de sodium ou de potassium de formule $(CH_3)_2$ Si $(ONa)_2$ ou $(CH_3)_2$ Si $(OK)_2$, les méthylpropylsiliconates de sodium ou de potassium de formule $(CH_3)(C_3H_7)$ Si $(ONa)_2$ ou $(CH_3)(C_3H_7)$ Si $(OK)_2$, les méthylbutylsiliconates de sodium ou de potassium de formule $(CH_3)(C_4H_9)$ Si $(ONa)_2$ ou $(CH_3)(C_4H_9)$ Si $(OK)_2$, les méthylhexylsiliconates de sodium ou de potassium de formule $(CH_3)(C_6H_{13})$ Si $(ONa)_2$ ou $(CH_3)(C_6H_{13})$ Si $(OK)_2$, les méthyloctylsiliconates de sodium ou de potassium de formule $(CH_3)(C_8H_{17})$ Si $(ONa)_2$ ou $(CH_3)(C_8H_{17})$ Si $(OK)_2$
leurs mélanges et leurs condensats.

15) Polymère silicié selon l'une quelconque des revendications 11) à 14), caractérisé en ce que les condensats des siliconates de formule (1) sont des solutions commerciales de méthylsiliconate de potassium renfermant de l'ordre de 40 à 50% en poids de matière active.

16) Polymère selon l'une quelconque des revendications 11) à 15) caractérisé en ce qu'il se présente à l'état adsorbé sur un support minéral hydrosoluble de préférence constitué de carbonate de sodium, la quantité dudit support étant de l'ordre de 30 à 75 parties , de préférence de l'ordre de 40 à 70 parties en poids pour 100 parties de produit fini.

17) Procédé de préparation du polymère silicié faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 1) à 6) par précopolymérisation d'au moins un silicate de métal alcalin (A) et d'au moins un composé organique du silicium (B1) par mélange des deux réactifs (A) et (B1), suivie d'une opération de séchage pour poursuivre la copolymérisation jusqu'au degré de connectivité moyen réduit Θ_n/m des atomes de silicium dérivés du composé organique du silicium (B1) de l'ordre de 0,5 à moins de 1, de préférence de l'ordre de 0,65 à 0,99.

18) Procédé selon la revendication 17) caractérisé en ce que l'opération de précopolymérisation est réalisée par mise en contact d'une solution aqueuse d'au moins un silicate de métal alcalin (A) contenant de l'ordre de 35 à 55%, de préférence de l'ordre de 35 à 50% de son poids de matière active, avec au moins un siliconate de formule (1), de préférence en solution aqueuse contenant de l'ordre de 40 à 50% de son poids de matière active, à une température de l'ordre de 20 à 100°C, pendant une durée de l'ordre de 1 à 10 minutes.

19) Procédé selon la revendication 17) ou 18) caractérisé en ce que l'opération de séchage est réalisée à une température de l'ordre de 40 à 250°C, pendant une durée telle que le polymère silicié obtenu présente un taux de copolymérisation correspondant au degré de connectivité moyen réduit Θ_n/m des atomes de silicium dérivés du composé organique du silicium (B) de l'ordre de 0,5 à moins de 1, de préférence de l'ordre de 0,65 à 0,99.

20) Procédé de préparation du polymère silicié faisant l'objet de la revendication 16), caractérisé en ce que la solution obtenue par opération de précopolymérisation selon la revendication 18) est pulvérisée sur un support minéral hydrosoluble de préférence constitué de carbonate de sodium, et séchée successivement ou simultanément à sa pulvérisation, à une température de l'ordre de 40 à 250°C, pendant une durée telle que le polymère silicié obtenu présente un taux de copolymérisation correspondant au degré de connectivité moyen réduit Θ_n/m des atomes de silicium dérivés du composé organique du silicium (B) de l'ordre de 0,5 à moins de 1, de préférence de l'ordre de 0,65 à 0,99, et telle que ledit polymère silicié supporté renferme

une quantité d'eau associée au polymère silicié de l'ordre de 5 à 30%, de préférence de l'ordre de 15 à 30% par rapport audit polymère silicié exprimé en sec.

21) Adjuvant tensio-actif de détergence constitué par le polymère silicié faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 11) à 16).

22) Compositions détergentes contenant de l'ordre de 1 à 60%, de préférence de l'ordre de 5 à 50% de leur poids dudit adjuvant faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 1) à 10) ou dudit polymère silicié adjuvant tensio-actif faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 11) à 16).

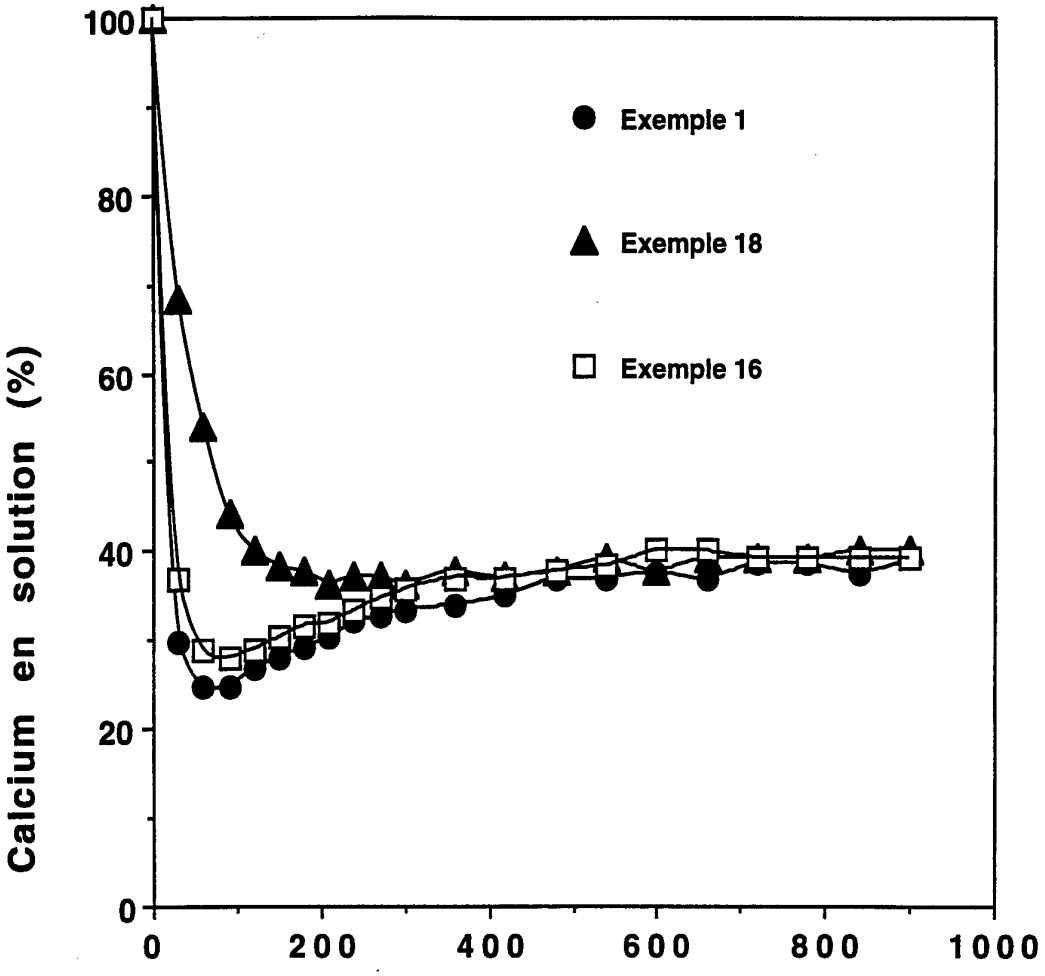
100
80
60
40
20
0
0
200
400
600
800
1000
Exemple 1
Exemple 18
Exemple 16
Calcium en solution (%)
Temps (en secondes)

Figure 1