

⑲ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

⑪ N° de publication :

2 802 548

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

⑳ N° d'enregistrement national :

00 16221

⑤① Int Cl⁷ : C 11 D 17/00

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 13.12.00.

③③ Priorité : 17.12.99 GB 09929967; 07.02.00 EP
00300928.

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 22.06.01 Bulletin 01/25.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été
établi à la date de publication de la demande.*

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : UNILEVER NV Naamlooze vennoots-
chap — NL.

⑦② Inventeur(s) : TOMLINSON ALAN DIGBY.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : REGIMBEAU.

⑤④ UTILISATION DE COMPOSITIONS POUR LAVE-VAISSELLE.

⑤⑦ Utilisation d'un comprimé pour lave-vaisselle dans un
procédé pour laver la vaisselle, aucun auxiliaire de rinçage
ni sel n'étant utilisé dans la machine, le comprimé compre-
nant plus de 45 % en poids d'un adjuvant et ayant une ré-
gion distincte parfaitement définie (A) qui représente au
maximum 30 % en poids du poids total du comprimé, la ré-
gion distincte parfaitement définie (A) comprenant un maté-
riau qui assure la régulation de la dissolution de la région (A)
dans l'eau.

FR 2 802 548 - A1



La présente invention concerne le domaine des lave-vaisselle, et plus particulièrement un procédé pour utiliser des comprimés pour lave-vaisselle automatique.

5 Le lavage de la vaisselle dans un lave-vaisselle du commerce exige l'utilisation de trois types de produits. On place du sel dans le compartiment à sel pour adoucir l'eau, on utilise une formulation pour lave-vaisselle pour nettoyer la vaisselle, et on utilise un auxiliaire de rinçage, pour s'assurer que les articles de vaisselle sont rincés, sans stries ni traces de saleté.

10 Le consommateur trouve malcommode de remplacer le sel et l'auxiliaire de rinçage dans un lave-vaisselle. La présente invention concerne un procédé pour laver la vaisselle, qui supprime la nécessité d'avoir un sel et un auxiliaire de rinçage dans l'opération de lavage au lave-vaisselle.

15 La présente invention met donc à disposition l'utilisation d'un comprimé pour lave-vaisselle, dans un procédé pour laver la vaisselle dans lequel on n'utilise ni auxiliaire de rinçage, ni sel dans la machine, le comprimé comprenant plus de 45 % en poids d'un adjuvant et ayant une région distincte (A) parfaitement définie, qui représente au plus 30 % en poids du poids total du comprimé, la région distincte (A) parfaitement définie comprenant un matériau qui assure la régulation de la dissolution des régions (A) dans l'eau.

20 En outre, la présente demande met à disposition un procédé pour laver la vaisselle dans un lave-vaisselle mécanique, comprenant les étapes

i) de traitement des articles de vaisselle avec un bain de lavage auquel on a ajouté un comprimé comprenant plus de 45 % en poids d'un adjuvant et ayant une région distincte parfaitement définie, qui représente au plus 30 %
25 en poids du poids total du comprimé, la région distincte parfaitement définie comprenant un matériau qui retarde sa dissolution dans l'eau, la machine ne contenant ni auxiliaire de rinçage, ni sel additionnels.

30 Dans le contexte de la présente invention, l'expression "auxiliaire de rinçage ou sel additionnels" désigne un produit distinct, auxiliaire de rinçage ou sel, qui ne fait pas partie du comprimé.

L'invention concerne aussi un pack comprenant un comprimé détergent tel que décrit ci-dessus, et des instructions disant qu'il ne faut introduire dans le lave-vaisselle ni auxiliaire de rinçage, ni sel.

Les comprimés de l'invention possèdent deux régions, les régions A et B.

Région A

Comme on l'a dit ci-dessus, le comprimé comprend une région parfaitement définie (A), qui représente au plus 30 % en poids du poids total
5 du comprimé, et comprend un matériau qui assure la régulation de sa dissolution dans l'eau. De préférence, un matériau est présent, qui retarde la dissolution de la Région A. Aux fins de l'invention, le reste du comprimé va être appelé région (B). Les composants de la région parfaitement définie (A) passent dans l'eau se trouvant dans la machine après les composants du reste
10 du comprimé (B). Dans un autre aspect de la présente invention, la région parfaitement définie (A) se dissout de préférence à une température supérieure à 50°C et de préférence supérieure à 60°C. Le reste du comprimé (B) va commencer à se dissoudre immédiatement après contact avec l'eau. De préférence, pour la région (B), au moins 60 %, plus particulièrement au moins
15 80 % et tout spécialement au moins 95 % de la région (B) se dissolvent dans l'eau désionisée à 50°C en 12 minutes. D'une manière particulièrement préférée, la région (A) est solide.

On peut assurer une dissolution retardée de la région (A) en sélectionnant des composants particuliers qui sont encapsulés par un
20 composant qui se dissout lentement ou est partiellement soluble dans l'eau. Parmi ces matériaux d'encapsulation, on peut citer la cellulose et les dérivés de la cellulose, par exemple l'acétate de cellulose, l'acétophtalate de cellulose (CAP), l'hydroxy-propylméthylcellulose (HPMC), la carboxyméthylcellulose (CMC) et leurs mélanges. Le polymère hydroxypropylméthylcellulose a de
25 préférence une masse moléculaire moyenne en nombre de 50 000 à 200 000 et une viscosité en solution aqueuse à 2 % en poids à 25°C (ADTMD2363) de 50 000 à 120 000 cP. Un polymère hydroxypropyl-cellulose tout spécialement préféré est le Methocel O J75MS-N, dont une solution aqueuse à 2,0 % en poids à 25°C a une viscosité d'environ 75 000
30 cP. Parmi d'autres matériaux préférés d'encapsulation, on peut citer la gélatine, avec une force comprise entre 30 et 200 et de préférence entre 75 et 200 Bloom.

L'épaisseur du matériau d'encapsulation va déterminer la vitesse de dissolution du composant détergent encapsulé et donc la vitesse de libération du composant détergent dans l'eau de lavage.

5 Un autre exemple d'un moyen par lequel la dissolution de la portion correspondant à la Région A peut être retardée comprend le prémélange des composants détergents dans une matrice qui se dissout lentement ou est partiellement soluble dans l'eau. Parmi les polymères préférés à cette fin, on peut citer les polyéthylèneglycols ayant une masse moléculaire de 1000 à 20 000, plus particulièrement de 4000 à 10 000, ou même de 12 000.

10 Encore un autre exemple d'un moyen permettant de réguler la dissolution de la Région A consiste à enrober la Région A d'une couche d'enrobage. La couche d'enrobage comprend de préférence un matériau qui devient solide après contact avec la Région A de préférence en moins de 15 minutes, plus particulièrement en moins de 10 minutes, tout particulièrement
15 en moins de 5 minutes et tout spécialement en moins de 60 secondes. De préférence, la couche d'enrobage est soluble dans l'eau. Les couches d'enrobage préférées comprennent les matériaux choisis dans l'ensemble comprenant les acides gras, les alcools, les diols, les esters et les éthers, l'acide
20 adipique, les acides carboxyliques, les acides dicarboxyliques, le poly-(acétate de vinyle) (PVA), la polyvinylpyrrolidone (PVP), le poly(acide acétique) (PLA), le polyéthylèneglycol (PEG) et leurs mélanges. Les acides carboxyliques ou dicarboxyliques préférés ont de préférence un nombre pair d'atomes de carbone. De préférence, les acides carboxyliques ou dicarboxyliques ont au moins 4, plus particulièrement au moins 6, tout particulièrement au moins 8
25 et tout spécialement de 8 à 13 atomes de carbone. Parmi les acides dicarboxyliques préférés, on peut citer l'acide adipique, l'acide subérique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, l'acide undécanedioïque, l'acide dodécanedioïque, l'acide tridécanedioïque et leurs mélanges. Les acides gras préférés sont ceux qui ont une chaîne carbonée ayant de 12 à 22 et tout
30 spécialement de 18 à 22 atomes de carbone. La couche d'enrobage peut aussi comprendre de préférence un agent rupteur.

Des enrobages appropriés pour la Région A sont décrits dans les demandes WO 00/06684, JP 61-28440, JP60-141705, JP 61-28441, JP 61-28596, JP 61-28597 et JP 61-28598.

5 Quand elle est présente, la couche d'enrobage l'est généralement en une quantité d'au moins 0,05 %, de préférence d'au moins 0,1 %, plus particulièrement d'au moins 1 %, tout spécialement d'au moins 2 % et même d'au moins ... %, par rapport au comprimé détergent.

L'enrobage peut être utilisé pour fixer la Région B à la Région A.

10 Dans encore un autre exemple, la Région A comprend au moins un composant qui réagit à un stimulus extérieur, tel que la température ou le pH, pour déclencher la dissolution. Une cire représente un exemple d'un composant qui devrait déclencher la dissolution après réaction à un changement de température. En particulier, il est envisagé qu'une cire appropriée ait un point de fusion supérieur à la température ambiante, de
15 préférence supérieur à 40°C, plus particulièrement supérieur à 50°C, tout spécialement supérieur à 55°C.

De préférence, la Région A est insérée à l'intérieur du comprimé.

La Région A, destinée à être utilisée dans la présente invention, peut comprendre en outre un adjuvant acide ou un sel soluble dans l'eau, de
20 préférence des acides organiques, qui comprennent par exemple les acides carboxyliques tels que l'acide citrique et l'acide succinique, les acides polycarboxyliques tels que l'acide polyacrylique, et aussi l'acide acétique, l'acide borique, l'acide malonique, l'acide adipique, l'acide fumarique, l'acide lactique, l'acide glycolique, l'acide tartrique, l'acide tartronique, l'acide
25 malonique, leurs dérivés, et tous mélanges des composés ci-dessus.

Les adjuvants carboxylates monomères ou oligomères appropriés, solubles dans l'eau, peuvent être choisis parmi un large ensemble de composés, mais ces composés ont de préférence une première constante d'acidité logarithmique des groupes carboxyle (pK_1) inférieure à 9, de préférence de 2
30 à 8,5 et plus particulièrement de 2,5 à 7,5.

L'adjuvant carboxylate ou polycarboxylate peut être du type monomère ou oligomère, bien que l'on préfère d'une manière générale les polycarboxylates monomères, pour des raisons de coût et de performances.

Les adjuvants monomères et oligomères peuvent être choisis parmi les carboxylates acycliques, alicycliques, hétérocycliques et aromatiques.

Parmi les carboxylates appropriés contenant un groupe carboxy, on peut citer les sels solubles dans l'eau de l'acide lactique, de l'acide glycolique, et
5 leurs dérivés éthers. Parmi les polycarboxylates contenant deux groupes carboxy, on peut citer les sels solubles dans l'eau de l'acide succinique, de l'acide malonique, de l'acide (éthylènedioxy)diacétique, de l'acide maléique, de l'acide diglycolique, de l'acide tartrique, de l'acide tartronique et de l'acide fumarique, ainsi que les éthercarboxylates et les sulfinylcarboxylates. Parmi les
10 polycarboxylates contenant trois groupes carboxy, on peut citer en particulier les citrates, aconitates et citraconates solubles dans l'eau, ainsi que les dérivés succinates tels que les carboxyméthylxysuccinates, les lactoxysuccinates et les aminosuccinates, et les composés oxypolycarboxylates tels que les 2-oxa-1,1,3-propanetri-carboxylates. Les adjuvants carboxylates ou polycarboxylates
15 décrits ci-dessus peuvent aussi avoir une fonction double en tant que régulateurs de pH.

Parmi les polycarboxylates contenant quatre groupes carboxy, on peut citer les oxydisuccinates, les 1,1,2,2-éthanététracarboxylates, les 1,1,3,3-propane-tétracarboxylates et les 1,1,2,3-propanététracarboxylates. Parmi les
20 poly-carboxylates contenant des substituants sulfo, on peut citer les dérivés sulfosuccinates et les citrates sulfonés et pyrolysés.

Parmi les polycarboxylates alicycliques et hétérocycliques, on peut citer les cyclopentane-cis,cis,cis-tétracarboxylates, les cyclopentadiènepentacarboxylates, les 2,3,4,5-tétrahydrofuranne-cis,cis,cis-tétracarboxylates, les
25 2,5-tétrahydrofuranne-cis-dicarboxylates, les 2,2,5,5-tétrahydrofuranne-tétracarboxylates, les 1,2,3,4, 5,6-hexanehexacarboxylates et les dérivés carboxyméthylés des polyalcools tels que le sorbitol, le mannitol et le xylitol. Parmi les polycarboxylates aromatiques, on peut citer l'acide mellitique, l'acide pyromellitique et les dérivés de l'acide phtalique décrits dans le brevet britannique
30 N° 1 425 343.

Parmi les polycarboxylates ci-dessus, ceux qui sont préférés sont les hydroxycarboxylates ayant jusqu'à trois groupes carboxy par molécule, plus particulièrement les citrates ou l'acide citrique.

Les acides précurseurs des agents chélatants de type polycarboxylate monomère ou oligomère, ou leurs mélanges avec leurs sels, par exemple l'acide citrique ou les mélanges citrate/acide citrique, entrent aussi dans le cadre des composants des systèmes adjuvants de la Phase A selon la présente invention.

Un antitartre peut aussi être présent dans la Région A. Parmi les composés antitartres appropriés, on peut citer l'hydroxyéthylène-1,1-diphosphonate EDHP et le Bayhibit (acide 2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylique) ; on trouve aussi les polymères tels que l'Alcosperse 240, tel que décrit dans les brevets US N° 5 956 855 et 5 547 612. On peut aussi utiliser, en remplacement, des polymères et copolymères de l'acide acrylique ayant une masse moléculaire de 500 à 20 000. Les antitartres sont présents en des quantités permettant d'en introduire de 1-100 ppm par 5 litres d'eau de rinçage.

De préférence, on a dans la Région A un système tensioactif comprenant un tensioactif choisi parmi les tensioactifs non-ioniques, anioniques, cationiques, ampholytes et zwitterioniques, et leurs mélanges.

Le système tensioactif comprend tout spécialement un tensioactif non-ionique peu moussant, choisi pour son aptitude au mouillage, choisi de préférence parmi les tensioactifs non-ioniques éthoxylés et/ou propoxylés, et plus particulièrement parmi les tensioactifs non-ioniques du type alcool gras éthoxylé/ propoxylé.

Le système tensioactif est habituellement présent dans la Région A en une quantité minimale de 0,05 g et plus particulièrement en une quantité minimale de 0,1 g. La quantité maximale préférée est de préférence de 0,8 g ou moins, plus particulièrement de 0,6 g ou moins. La quantité tout spécialement préférée est de 0,2 à 0,4 g. On préfère notamment que la quantité du tensioactif, notamment du tensioactif non-ionique, soit de 25 à 75 % en poids par rapport au poids total du tensioactif non-ionique se trouvant dans le comprimé.

Des hydrotropes peuvent être présents et sont habituellement présents en des quantités de 0,5 à 20 et de préférence de 1 à 10 % en poids.

Parmi les hydrotropes usuels, on peut citer les xylènesulfonates de sodium, de potassium et d'ammonium, les toluènesulfonates de sodium, de potassium et d'ammonium, les cumènesulfonates de sodium, de potassium et d'ammonium, et leurs mélanges.

- 5 Dans un aspect tout particulièrement préféré de l'invention, la Région A a un pH en solution à 1 % dans l'eau distillée à 20°C inférieur à 7, de préférence de 0,5 à 6,5, tout spécialement de 0,5 à 1,0.

Région B

Adjuvant

- 10 Les compositions de l'invention peuvent contenir un adjuvant. L'adjuvant peut être un adjuvant de type phosphate ou non-phosphate.

Les compositions de l'invention comprenant un adjuvant de type phosphate soluble dans l'eau contiennent habituellement cet adjuvant en une quantité de 50 à 90 et de préférence de 55 à 80 % en poids.

- 15 Les adjuvants de type phosphate sont particulièrement préférés. On peut citer à titre d'exemples spécifiques d'adjuvants solubles dans l'eau du type phosphate les tripolyphosphates de métaux alcalins, les pyrophosphates de sodium, de potassium et d'ammonium, les orthophosphates de sodium et de potassium, les polymétaphosphates de sodium dont le degré de polymérisation est compris entre environ 6 et 21, et les sels de l'acide phytique. On préfère
20 tout spécialement le tripolyphosphate de sodium ou de potassium.

- Les compositions de la présente invention peuvent contenir un adjuvant de type non-phosphate soluble dans l'eau. Ce dernier est habituellement présent en une quantité de 1 à 90 % en poids, de préférence de 10 à 80 %
25 en poids et tout spécialement de 20 à 70 % en poids par rapport à la composition. On peut citer à titre d'exemples appropriés d'adjuvants inorganiques ne contenant pas de phosphore les carbonates, bicarbonates, sesquicarbonates, borates, silicates, notamment les phyllosilicates tels que le SKS-6 de Clarent, les métasilicates et les aluminosilicates cristallins et
30 amorphes, solubles dans l'eau, de métaux alcalins. On peut citer à titre d'exemples spécifiques le carbonate de sodium (avec ou sans germes de calcite), le carbonate de potassium, les bicarbonates de sodium et de potassium, les silicates, notamment les phyllo-silicates et les zéolites.

On peut aussi utiliser dans la présente invention, en tant qu'adjuvants non-phosphates, des adjuvants organiques de détergence. On peut citer à titre d'exemples d'adjuvants organiques les citrates, succinates, malonates, (acide gras)sulfonates, (acide gras)carboxylates, nitrilotriacétates, oxydisuccinates, 5 alkyl- et alcényldisuccinates, oxydiacétates, carboxyméthylloxysuccinates, éthylène-diaminetétraacétates, tartromonosuccinates, tartrodisuccinates, tartromono-acétates, tartrodiacétates, de métaux alcalins ; les amidons oxydés, les poly-saccharides hétéropolymères oxydés, les polyhydroxysulfonates, les poly-carboxylates tels que les polyacrylates, les polymaléates, les polyacétates, 10 les polyhydroxyacrylates, les copolymères polyacrylate/polymaléate et polyacrylate/ polyméthacrylate, les terpolymères acrylate/maléate/alcool vinylique, les aminopolycarboxylates et les polyacétal-carboxylates, ainsi que les polyaspartates et leurs mélan-ges. Des carboxylates de ce type sont décrits dans les brevets US N° 4 144 226, 4 146 495 et 4 686 062. On peut citer à 15 titre d'exemples spécialement préférés d'adjuvants non-phosphates les citrates, nitrilotriacétates, oxydisuccinates de métaux alcalins, les copolymères acrylate/maléate et les terpolymères acrylate/maléate/alcool vinylique.

Silice

Parmi les formes appropriées de silice, on peut citer la silice amorphe, 20 notamment la silice précipitée, la silice pyrogène et les gels de silice tels que les hydrogels, les xérogels et les aérogels, ou encore les formes cristallines pures quartz, tridymite ou cristobalite, mais on préfère les formes amorphes de la silice. Les silices appropriées sont facilement disponibles sur le marché. Elles sont commercialisées par exemple sous la marque déposée Gasil 200 (de 25 Crosfield, Royaume-Uni).

De préférence, la silice se trouve dans le produit sous une forme lui permettant de se dissoudre quand on l'introduit dans le bain de lavage. En conséquence, on ne préfère pas ajouter la silice par addition de particules antimousses de silice et d'huile de silicone.

30 La granulométrie de la silice de la présente invention peut présenter une certaine importance, tout particulièrement du fait que l'on pense que toute silice restant non-dissoute pendant l'opération de lavage risque de se déposer ultérieurement sur les verres. En conséquence, il est préférable d'utiliser une

silice ayant une granulométrie (déterminée à l'aide d'un Malvern Laser, c'est-à-dire la granulométrie "agrégée") d'au plus 40 μm , tout spécialement d'au plus 20 μm , pour obtenir de meilleurs résultats lors du lavage. Pour ce qui est de son incorporation dans une composition nettoyante, on préfère que la

5 granulométrie de la silice soit d'au moins 1 μm , plus particulièrement d'au moins 2 μm et tout spécialement d'au moins 5 μm .

De préférence, la granulométrie primaire de la silice est en général inférieure à environ 30 nm, en particulier inférieure à environ 25 nm. De préférence, la granulométrie des particules élémentaires est inférieure à 20

10 nm, voire même à 10 nm. Il n'y a pas de limite inférieure critique à la granulométrie des particules élémentaires ; la limite inférieure est régie par d'autres facteurs tels que le mode de fabrication, etc. En général, les silices du commerce ont des particules élémentaires dont la granulométrie est de 1 nm ou plus.

De préférence, la silice est présente dans le bain de lavage en une quantité d'au moins $2,5 \cdot 10^{-4}$ %, plus particulièrement d'au moins $12,5 \cdot 10^{-4}$ %, tout spécialement d'au moins $2,5 \cdot 10^{-3}$ % en poids par rapport au bain de lavage, et de préférence d'au plus $1 \cdot 10^{-1}$ %, plus particulièrement d'au plus $8 \cdot 10^{-2}$ % et tout spécialement d'au plus $5 \cdot 10^{-2}$ % en poids par rapport au

20 bain de lavage.

De préférence, la quantité de silice dissoute dans le bain de lavage est d'au moins 80 ppm, plus particulièrement d'au moins 100 ppm, tout spécialement d'au moins 120 ppm et de préférence d'au plus 1000 ppm. Il convient d'observer que, pour que la silice soit efficace, la limite inférieure de

25 la quantité de silice dissoute dépend du pH ; plus précisément, à pH 6,5, cette quantité est de préférence d'au moins 100 ppm ; à pH 7,0, elle est de préférence d'au moins 110 ppm ; à pH 7,5, elle est de préférence d'au moins 120 ppm ; à pH 9,5, elle est de préférence d'au moins 200 ppm ; à pH 10, elle est de préférence d'au moins 300 ppm ; à pH 10,5, elle est de préférence d'au moins 400 ppm.

30

De préférence, la silice est présente dans la composition nettoyante en une quantité d'au moins 0,1 %, plus particulièrement d'au moins 0,5 % et tout spécialement d'au moins 1 % en poids par rapport à la composition

nettoyante, et de préférence d'au plus 10 %, plus particulièrement d'au plus 8 % et tout spécialement d'au plus 5 % en poids par rapport à la composition nettoyante.

Silicates

5 La composition comprend éventuellement des silicates de métaux alcalins. Le métal alcalin peut assurer une possibilité de régulation du pH et une protection contre la corrosion des métaux et contre une attaque des pièces de vaisselle, notamment la porcelaine, ainsi que des avantages sur les verres. En présence de silicates, la quantité de SiO_2 devrait être de 1 à 25 %,
10 de préférence de 2 à 20 %, plus particulièrement de 3 à 10 % par rapport au poids de l'ADD. Le rapport du SiO_2 à l'oxyde d'un métal alcalin (M_2O , où M est un métal alcalin) est habituellement de 1 à 3,5, de préférence de 1,6 à 3, plus particulièrement de 2 à 2,8. De préférence, le silicate d'un métal alcalin est hydraté, et contient de 15 à 25 % d'eau et plus particulièrement de 17 à
15 20%.

On peut utiliser d'une manière générale des métasilicates hautement alcalins, bien que l'on préfère pour beaucoup, comme on l'a déjà dit, les silicates de métaux alcalins hydratés, moins alcalins, ayant un rapport SiO_2 :
20 M_2O de 2,0 à 2,4. Les formes anhydres des silicates de métaux alcalins avec un rapport SiO_2 : M_2O de 2,0 ou plus sont de même moins préférées, car elles tendent à être significativement moins solubles que les silicates de métaux alcalins hydratés présentant le même rapport.

On préfère les silicates de sodium et de potassium, et notamment de sodium. Un silicate d'un métal alcalin particulièrement préféré est constitué
25 d'un silicate de sodium hydraté granulaire ayant un rapport SiO_2 : Na_2O de 2,0 à 2,4, disponible auprès de PQ Corporation sous le nom de Britesil H20 et Britesil H24. On préfère tout spécialement un silicate de sodium anhydre granulaire ayant un rapport SiO_2 : Na_2O de 2,0. Bien que l'on puisse utiliser des formes représentatives, à savoir pulvérulentes ou granulaires, des particules
30 de silicate hydraté, les particules de silicate préférées ont une granulométrie moyenne comprise entre 300 et 900 micromètres, moins de 40 % d'entre elles ayant une granulométrie inférieure à 150 micromètres, et moins de 5 % ayant une granulométrie supérieure à 1700 micromètres. On préfère en

particulier des particules de silicate ayant une granulométrie moyenne comprise entre 400 et 700 micromètres, moins de 20 % d'entre elles ayant une granulométrie inférieure à 150 micromètres, et moins de 1 % d'entre elles ayant une granulométrie supérieure à 1700 micromètres. Les compositions de la présente invention ayant un pH de 9 ou moins sont de préférence pour ainsi dire exemptes de silicate de métaux alcalins.

Enzymes

Les enzymes peuvent être présentes dans les compositions de l'invention. On peut citer à titre d'exemples d'enzymes convenant à une utilisation dans les compositions nettoyantes de la présente invention les lipases, les peptidases, les amylases (enzymes amylolytiques), et d'autres enzymes qui assurent ou facilitent la dégradation ou l'altération de salissures et de taches biochimiques que l'on rencontre dans des situations de nettoyage, de façon à éliminer plus facilement la salissure ou la tache de l'objet lavé, pour que la salissure ou la tache puisse être plus facilement éliminée au cours d'une étape ultérieure de nettoyage. La dégradation, tout comme l'altération, peut améliorer l'enlèvement des salissures.

On peut citer à titre d'exemples connus et préférés de ces enzymes les lipases, les amylases et les protéases. Les enzymes les plus couramment utilisées dans les compositions pour lave-vaisselle sont les enzymes amylolytiques. De préférence, la composition de l'invention contient aussi une enzyme protéolytique. Les enzymes peuvent être présentes en une quantité de 0,2 à 7 % en poids. Pour les enzymes amylolytiques, les compositions finales ont une activité amylolytique de 10^2 à 10^6 unités de maltose/kg. Pour les enzymes protéolytiques, la composition finale a une activité d'enzyme protéolytique de 10^6 à 10^9 unités de glycine/kg.

Agent de blanchiment

Un agent de blanchiment peut éventuellement et de préférence être incorporé dans la composition destinée à être utilisée dans les procédés selon la présente invention. Ces agents peuvent être incorporés sous forme solide ou sous forme d'encapsulats, et d'une manière moins préférée sous forme dissoute.

L'agent de blanchiment peut être un agent libérant du chlore ou du brome, ou un composé peroxygéné. Cependant, on préfère les agents de blanchiment à base d'un composé peroxygéné.

On utilise habituellement en tant qu'agent de blanchiment des peroxyacides organiques ou leurs précurseurs. Les peroxyacides pouvant être utilisés dans la présente invention sont des composés solides et de préférence pour ainsi dire insolubles dans l'eau. Par "pour ainsi dire insolubles dans l'eau", on entend ici une solubilité dans l'eau inférieure à environ 1 % en poids à la température ambiante. En général, les peroxyacides ayant au moins environ 7 atomes de carbone sont suffisamment insolubles dans l'eau pour être utilisés dans la présente invention.

De même, on utilise d'une manière représentative en tant qu'agent de blanchiment de la présente invention des composés inorganiques générateurs de radicaux peroxygénés. On peut citer à titre d'exemples de ces agents les sels monopersulfates, perborates monohydratés, perborates tétrahydratés et per-carbonates.

Les monoperoxyacides pouvant être utilisés dans l'invention comprennent les alkylperoxyacides et les arylperoxyacides tels que l'acide peroxybenzoïque et les acides peroxybenzoïques à substitution sur le noyau (par exemple l'acide peroxy-alpha-naphtoïque) ; les monoperoxy-acides aliphatiques et aliphatiques substitués (par exemple l'acide peroxyaurique et l'acide peroxytéarique) ; et l'acide phtaloylamidoperoxyacproïque (PAP).

On peut citer à titre d'exemples représentatifs de diperoxyacides utilisables dans l'invention les alkylidiperoxyacides et les arylidiperoxyacides tels que l'acide 1,12-diperoxydodécanedioïque (DPDA), l'acide 1,9-diperoxyazélaïque, l'acide diperoxybrassylique, l'acide diperoxysebaciue et l'acide diperoxyisophtalique ; et l'acide 2-décyldiperoxybutane-1,4-dioïque.

Les précurseurs des agents de blanchiment du type peroxyacide sont bien connus dans la technique. A titre d'exemples non limitatifs, on peut citer la N,N-N'-tétracétyléthylènediamine (TAED), le nonanoyloxybenzène-sulfonate de sodium (SNOBS), le benzoyloxybenzènesulfonate de sodium (SBOBS) et le précurseur cationique de peroxyacide (SPCC) tel que décrit dans la demande US-A-4 751 015.

Si on le souhaite, on peut incorporer un catalyseur de blanchiment, tel que le complexe de manganèse, par exemple Mn-Me TACN, décrit dans la demande EP-A-0 458 397, ou encore les sulfonylures des demandes US-A-5 041 232 et US-A-5 047 163, et il peut se présenter sous forme d'un
5 deuxième encapsulat, séparément de la capsule ou du granulé de blanchiment. On peut aussi utiliser des catalyseurs au cobalt.

Parmi les oxydants réactifs appropriés au chrome ou au brome, on peut citer les N-bromo- et les N-chloroimides hétérocycliques tels que les acides trichloroisocyanurique, tribromoisocyanurique, dibromoisocyanurique et
10 dichloroisocyanurique, et leurs sels avec des cations hydrosolubilisateurs tels que le potassium et le sodium. On peut aussi parfaitement utiliser des hydantoïnes telles que la 1,2-dichloro-5,5-diméthylhydantoïne.

Des sels particuliers inorganiques anhydres solubles dans l'eau sont de même adaptés à une utilisation dans le cadre de l'invention, tels que
15 l'hypochlorite et l'hypobromite de lithium, de sodium ou de calcium. Le phosphate trisodique chloré et les chloroisocyanurates représentent aussi des agents de blanchiment appropriés.

Les techniques d'encapsulation sont connues pour les agents de blanchiment tant peroxygénés que chlorés, par exemple comme décrit dans les
20 demandes US-A-4 126 573, US-A-4 327 151, US-A-3 983 254, US-A-4 279 764, US-A-3 036 013 et EP-A-0 436 971 et EP-A-0 510 761. Cependant, les techniques d'encapsulation sont particulièrement utiles quand on utilise des systèmes de blanchiment à base d'halogènes.

Les agents de blanchiment chlorés, les compositions de la présente invention, peuvent comprendre d'environ 0,5 à environ 3 % d'avCl (chlore disponible). Pour les agents de blanchiment peroxygénés, une plage appropriée va aussi de 0,5 % à 3 % d'avO (oxygène disponible). De préférence, la quantité de l'agent de blanchiment dans le bain de lavage est d'au moins $12,5 \times 10^{-4}$ % et d'au plus 0,03 % d'avO en poids par rapport au bain.

30 Tensioactif

On a de préférence présent dans la composition un système tensioactif comprenant un tensioactif choisi parmi les tensioactifs non-ioniques, anioniques, cationiques, ampholytes et zwitterioniques, et leurs mélanges.

D'une manière représentative, le tensioactif est un tensioactif non-ionique à moussage faible ou nul, qui comprend tout agent tensioactif non-ionique alcoxylé dont le fragment alcoxy est choisi dans l'ensemble comprenant l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène et leurs mélanges, et on l'utilise de
5 préférence pour améliorer la détergence sans moussage excessif.

On peut citer à titre d'exemples de tensioactifs non-ioniques pouvant être utilisés dans l'invention les alcools éthoxylés à chaîne droite, peu moussants ou non moussants, de la série Plurafac[®] LF, fournis par BSF Company ; la série Synperonic RA, fournie par ICI ; la série Triton[®] DF,
10 fournie par Rohm & Haas company.

D'autres tensioactifs, tels que les tensioactifs anioniques, peuvent être utilisés, mais ils exigent la présence additionnelle d'un antimousse pour supprimer la mousse. Si l'on utilise un tensioactif anionique, il est avantageusement présent en des quantités de 2 % en poids ou moins.

15 Composés polycarboxyliques polymères solubles dans l'eau

Un composé polycarboxylique polymère soluble dans l'eau est avantageusement présent dans la composition pour lave-vaisselle. De préférence, ces composés sont des homo- ou copolymères de composés polycarboxyliques, notamment des composés copolymères dont l'acide
20 monomère comprend au moins deux groupes carboxyle séparés par au plus deux atomes de carbone. On peut aussi utiliser les sels de ces matériaux.

Les polycarboxylates polymères particulièrement préférés sont les copolymères obtenus à partir d'acide acrylique et d'acide maléique monomères. La masse moléculaire moyenne de ces polymères sous forme
25 acide est de préférence de 4000 à 70 000.

Un autre type de composé polycarboxylique polymère pouvant être utilisé dans la composition de la présente invention comprend les acides polycarboxyliques homopolymères dont le motif monomère est l'acide acrylique. La masse moléculaire moyenne de ces homopolymères sous forme acide est de
30 préférence de 1000 à 100 000 et en particulier de 3000 à 10 000.

On peut aussi utiliser des polymères acryliques sulfonés tels que décrits dans le brevet EP 851 022 (Unilever).

De préférence, ce matériau polymère est présent en une quantité d'au moins 0,1 %, plus particulièrement de 1 à 7 % en poids par rapport à la composition totale.

Agent chélatant

5 Un agent chélatant peut être présent dans la composition. S'il est présent, il est préférable que la quantité de l'agent chélatant soit de 0,5 à 3 % en poids par rapport à la composition totale. Parmi les agents chélatants appropriés, on peut citer les phosphonates organiques, les aminocarboxylates, les composés à substitution polyfonctionnelle et leurs mélanges.

10 Les agents chélatants particulièrement préférés sont les phosphonates organiques tels que le diphosphonate d' α -hydroxy-2-phényléthyle, le diphosphonate d'éthylène, l'hydroxy-1,1-hexylidène, le 1,1-diphosphonate de vinylidène, le 1,1-diphosphonate de 1,2-dihydroxyéthane et le 1,1-diphosphonate d'hydroxyéthylène. On préfère tout spécialement le 1,1-diphosphonate d'hydroxyéthylène et l'acide 2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylique.

Agents antiternissement

On peut aussi incorporer des agents antiternissement tels que le benzotriazole, et ceux qui sont décrits dans le brevet EP 723 577 (Unilever).

20 Ingrédients facultatifs

On peut citer à titre d'exemples d'ingrédients facultatifs des agents tampons, des réducteurs, par exemple des borates, des hydroxydes de métaux alcalins et les stabilisants d'enzymes bien connus tels que les polyalcools, par exemple le glycérol et le borax ; des agents anti-tartre ; des inhibiteurs de croissance cristalline ; des agents de seuil ; des épaisissants ; des parfums et colorants, et analogues.

Les réducteurs peuvent être utilisés par exemple pour empêcher l'apparition d'une concentration de l'agent de blanchiment oxydant à effet de désactivation des enzymes. Parmi les agents appropriés, on peut citer les oxyacides sulfurés réducteurs et leurs sels. Pour des raisons de disponibilité, de faible coût et de hautes performances, on préfère tout spécialement les sels de métaux alcalins et d'ammonium d'oxyacides sulfurés, notamment le sulfite d'ammonium ((NH₄)₂SO₃), le sulfite de sodium (Na₂SO₃), le bisulfite de

sodium (NaHSO_3), le métabisulfite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), le métabisulfite de potassium ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$), l'hydrosulfite de lithium ($\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_4$), etc., le sulfite de sodium étant particulièrement préféré. Un autre réducteur utile, bien qu'il ne soit pas particulièrement préféré pour des raisons de coût, est l'acide ascorbique. La quantité des agents réducteurs à utiliser peut varier d'un cas à l'autre, selon le type d'agent de blanchiment et la forme sous laquelle il se trouve, mais normalement une plage d'environ 0,01 à environ 1,0 % en poids, de préférence d'environ 0,02 % à environ 0,5 % en poids, sera suffisante.

10 pH du bain de lavage

L'invention concerne des procédés de lavage dans des lave-vaisselle automatiques dont le bain de lavage a un faible pH. Par "faible pH", on entend ici que le pH du bain de lavage est de préférence supérieur à environ 6,5, et est plus particulièrement de 7,5 ou plus et tout spécialement de 8,5 ou plus. De préférence, le pH est inférieur à environ 11, plus particulièrement inférieur à environ 10 et tout spécialement inférieur à environ 9,5. La plage la plus avantageuse de pH va de 8,5 à 10,5.

Température de l'opération de lavage

La présente invention concerne de préférence des procédés de lavage en machine d'objets salis, à l'aide d'un bain de lavage à une température inférieure à 55°C.

L'invention sera mieux comprise en regard des exemples non limitatifs ci-après.

Tous les pourcentages sont en poids.

	Produit 1	Parties en poids
Région A		
	Acide citrique	5
15 %	Non-ionique LF 400 S de BASF	2,2
	EHDP ou Bayhibit AM	1
	Cire hydrocarbonée - PF 58°C	6,8
Région B		
	Tripolyphosphate de sodium	55,54
	Disilicate de sodium	10,41
	Sokalan PA 25 CL (polyacrylate à faible masse moléculaire)	3,1
85 %	TAED	2,4
	EHDP ou Bayhibit AM	0,4
	Perborate de sodium	9
	Non-ionique LF 403 de BASF	1
	Enzymes (mélange 1:1 en poids de Savinade/amylase)	3,1
	BTA (benzotriazole)	0,05

Schéma d'essai : Produit 1 (régions A et B) ci-dessus 25 g en dose totale.

Ni sel ni auxiliaire de rinçage ne sont introduits dans la machine.

La région B du produit 2 est constituée de 21,25 g + 3 ml d'auxiliaire
5 de rinçage distinct, avec résine échangeuse d'ions régénérée.

Produit 3 : produit de référence utilisant des résines échangeuses d'ions régénérées et des produits standard (comprimé et auxiliaire de rinçage SUN, commercialisés en France).

Machine à laver : Miele G685 55°C, programme universel, 10 cycles
10 de lavage. Les taches et la formation d'un film font l'objet d'une évaluation subjective au bout de 10 lavages. Ce sont les notes les plus faibles qui sont les meilleures.

	Formation d'un film		Taches
Résultats	Produit 1	2	2,1
	Produit 2	1,8	2,3
	Produit 3	1,9	2,4

Aucune différence significative n'est observée.

	Produit 4	Parties en poids
Région A		
	Acide citrique	5
15 %	Non-ionique LF 400 S de BASF	2,2
	EHDP ou Bayhibit AM	0,2
	PEG 6000	5,6
	Acumer 3100 de Rohm & Haas	1,0
	Enrobage*	1,0
Région B		
	Tripolyphosphate de sodium	55,54
	Disilicate de sodium	10,41
	Sokalan PA 25 CL (polyacrylate à faible masse moléculaire)	3,1
85 %	TAED	2,4
	EHDP ou Bayhibit AM	0,4
	Perborate de sodium	9
	Non-ionique LF 403 de BASF	1
	Enzymes (mélange 1:1 en poids de Savinade/amylase)	3,1
	BTA (benzotriazole)	0,05

* L'enrobage est pulvérisé sur la région A. Il comprend selon un rapport de 2:1 le polymère AEA (de Sankyo) et du Mawiol 5088 (de Clariant).

Schéma d'essai :

Produit 4 (régions A et B) ci-dessus, dose totale 25 g. Ni sel ni auxiliaire de rinçage ajoutés.

Produit 5, région B seulement : 21,25 g + 3 ml d'auxiliaire de rinçage distinct (SUN, commercialisé en France), résine échangeuse d'ions régénérée.

Produit 6 : produit de référence utilisant un échangeur d'ions régénérés et des produits standards (comprimés et auxiliaire de rinçage SUN, commercialisés en France).

Machine à laver : Miele G685 55°C, programme universel, 10 cycles de lavage. Les taches et la formation d'un film font l'objet d'une évaluation subjective au bout de 10 lavages. Ce sont les notes les plus faibles qui sont les meilleures.

	Formation d'un film		Taches
Résultats	Produit 4	2	2,3
	Produit 5	1,8	2,3
	Produit 6	1,9	2,4

10 Aucune différence significative n'est observée.

Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux exemples de réalisation ci-dessus décrits et représentés, à partir desquels on pourra prévoir d'autres modes et d'autres formes de réalisation, sans pour autant sortir du cadre l'invention.

RE V E N D I C A T I O N S

1. Utilisation d'un comprimé pour lave-vaisselle automatique dans un procédé de lavage de la vaisselle dans lequel on n'utilise dans la machine ni auxiliaire de rinçage, ni sel, le comprimé comprenant plus de 45 % en poids d'un adjuvant et possède une région distincte parfaitement définie (A), qui
5 représente au maximum 30 % en poids du poids total du comprimé, la région distincte parfaitement définie (A) comprenant un matériau qui assure la régulation de la dissolution des régions (A) dans l'eau.
2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que la
10 région (A) du comprimé comprend un matériau qui retarde la dissolution de la région (A) dans l'eau.
3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le comprimé comprend plus de 50 % en poids d'un adjuvant.
4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications
15 précédentes, caractérisée en ce que l'adjuvant est à base de phosphates.
5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la région distincte parfaitement définie (A) comprend en outre un tensioactif non-ionique.
6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications
20 précédentes, caractérisée en ce que la quantité du tensioactif non-ionique dans la région distincte parfaitement définie (A) est de 25 à 75 % en poids par rapport au poids total du tensioactif non-ionique se trouvant dans le comprimé.
7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications
25 précédentes, caractérisée en ce que la région (A) comprend en outre un anti-tartre.
8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la région distincte parfaitement définie (A) est insérée à l'intérieur du comprimé.
- 30 9. Procédé pour laver des objets de vaisselle dans un lave-vaisselle automatique, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes

ii) de traitement des objets avec un bain de lavage auquel on a ajouté un comprimé comprenant plus de 45 % en poids d'un adjuvant et ayant une région distincte parfaitement définie, qui représente au maximum 30 % en poids du poids total du comprimé, la région distincte parfaitement définie comprenant un matériau qui retarde sa dissolution dans l'eau,

5 aucun auxiliaire de rinçage ni sel additionnel n'étant présent dans la machine.

10. Packs comprenant :

- i) un comprimé détergent selon la revendication 1, et
- 10 ii) des instructions indiquant qu'il ne faut pas introduire d'auxiliaire de rinçage ou de sel dans le lave-vaisselle.