

87357

Exjet N°	29 septembre 1988
du	
Titre délivré	16 88007

## GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG



Monsieur le Ministre  
de l'Économie et des Classes Moyennes  
Service de la Propriété Intellectuelle  
LUXEMBOURG

# Demande de Brevet d'Invention

( 1 )

## I. Requête

La société dite: COLGATE-PALMOLIVE COMPANY, 300 Park

( 2 )

Avenue, NEW YORK, N.Y. 10022 (Etats Unis d'Amérique),  
représentée par Monsieur Jacques de Muyser agissant en  
qualité de mandataire

( 3 )

dépose(nt) ce vingt-neuf septembre 1900 quatre-vingt huit

( 4 )

à 15 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg:

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant:

"Compositions détergentes liquides de blanchissage,  
procédé pour les utiliser et procédé pour les stabiliser."

( 5 )

2. la description en langue française de l'invention en trois exemplaires:

3. / planches de dessin, en trois exemplaires;

4. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg, le 28 septembre 1988 .

5. la délégation de pouvoir, datée de \_\_\_\_\_ le \_\_\_\_\_;

6. le document d'ayant cause (autorisation);

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont):

( 6 )

- Hoai Chau CHO, rue des Bruyères 22, LIEGE (Belgique)

- Marie-Christine Houben, rue de Juprelle 317, ALLEUR (Belgique)

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de brevet

( 7 )

déposée(s) en (8) aux Etats Unis d'Amérique

le (9) 30 septembre 1987

sous le N° (10) 102 926

au nom de (11) s inventeurs

élit(élisent) domicile pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg

35, Boulevard Royal

(12)

sollicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes susmentionnées, avec ajournement de cette délivrance à 6 mois. (13)

Le déposant / mandataire: \_\_\_\_\_ (14)

## II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du: 29 septembre 1988

à 15 heures



Pr. le Ministre de l'Économie et des Classes Moyennes,

P. d.

Le chef du service de la propriété intellectuelle,

A 68007

### EXPLICATIONS RELATIVES AU FORMULAIRE DE DÉPÔT

(1) s'il y a lieu "Demande de certificat d'addition au brevet principal, à la demande de brevet principal N° ..... du .....". (2) inscrire les nom, prénom, profession, adresse du demandeur, lorsque celui-ci est un particulier ou les dénominations sociales, forme juridique, adresse du siège social, lorsque le demandeur est une personne morale - (3) inscrire les nom, prénom, adresse du mandataire agréé, conseil en propriété industrielle, muni d'un pouvoir spécial, s'il y a lieu: "représenté par ..... agissant en qualité de mandataire" - (4) date de dépôt dans toutes lettres - (5) titre de l'invention - (6) inscrire les noms, prénoms, adresses des inventeurs ou l'indication "(voir) désignation séparée (suivra)", lorsque la désignation se fait ou se fera dans un document séparé, ou encore l'indication "ne pas mentionner", lorsque l'inventeur signe ou signera un document de non-mention à joindre à une désignation séparée présente ou future - (7) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité, brevet européen (CBÉ), protection internationale (PCT) - (8) Etat dans lequel le premier dépôt a été effectué ou, le cas échéant, Etats désignés dans la demande européenne ou internationale prioritaire - (9) date du premier dépôt - (10) numéro du premier dépôt complet, le cas échéant, par l'intermédiaire d'un dépôt déposé dans un autre Etat - (11) nom et adresse du demandeur - (12) nom et adresse du mandataire - (13) date de dépôt au Grand-Duché de Luxembourg - (14) signature du demandeur ou du mandataire

Brevet N° **87357**  
du 29 septembre 1988  
Titre délivré

## GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG



Monsieur le Ministre  
de l'Économie et des Classes Moyennes  
Service de la Propriété Intellectuelle  
LUXEMBOURG

# Demande de Brevet d'Invention

( 1 )

## I. Requête

La société dite: **COLGATE-PALMOLIVE COMPANY, 300 Park**

( 2 )

**Avenue, NEW YORK, N.Y. 10022 (Etats Unis d'Amérique),**  
représentée par Monsieur Jacques de Muyser agissant en  
qualité de mandataire

( 3 )

dépose(nt) ce **vingt-neuf septembre 1900 quatre-vingt huit**

( 4 )

à **15** heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg:

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant:

**"Compositions détergentes liquides de blanchissage,  
procédé pour les utiliser et procédé pour les stabiliser."**

( 5 )

2. la description en langue **française** de l'invention en trois exemplaires;

3. **/** planches de dessin, en trois exemplaires;

4. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg, le **28 septembre 1988** :

5. la délégation de pouvoir, datée de **le** \_\_\_\_\_ ;

6. le document d'ayant cause (autorisation);

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont):

( 6 )

**- Hoai Chau CHO, rue des Bruyères 22, LIEGE (Belgique)**

**- Marie-Christine Houben, rue de Juprelle 317, ALLEUR (Belgique)**

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de brevet

( 7 )

déposée(s) en (8) aux Etats Unis d'Amérique

le (9) **30 septembre 1987**

sous le N° (10) **102 926**

au nom de (11) **s inventeurs**

élit(é)sent domicile pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg  
**35, Boulevard Royal**

( 12 )

sollcite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes susmentionnées, avec ajournement de cette délivrance à **6** mois.

( 13 )

Le déposant / mandataire: \_\_\_\_\_

( 14 )

## II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du: **29 septembre 1988**

à **15** heures



Pr. le Ministre de l'Économie et des Classes Moyennes,  
p. d.

Le chef du service de la propriété intellectuelle,

A 68007

### EXPLICATIONS RELATIVES AU FORMULAIRE DE DÉPÔT.

(1) si y a lieu "Demande de certificat d'addition au brevet principal, à la demande de brevet principal N° ..... du ..... - (2) inscrire les nom, prénom, profession, adresse du demandeur, lorsque celui-ci est un particulier ou les dénomination sociale, forme juridique, adresse du siège social, lorsque le demandeur est une personne morale - (3) inscrire les nom, prénom, adresse du mandataire agréé, conseil en propriété industrielle, muni d'un pouvoir spécial, s'il y a lieu: "représenté par ..... agissant en qualité de mandataire" - (4) date de dépôt en toutes lettres - (5) titre de l'invention - (6) inscrire les noms, prénoms, adresses des inventeurs ou l'indication "(voir) désignation séparée (suivra)", lorsque la désignation se fait ou se fera dans un document séparé, ou encore l'indication "ne pas mentionner", lorsque l'inventeur signe ou signera un document de non-mention à joindre à une désignation séparée présente ou future - (7) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité, brevet européen (CBE), protection internationale (PCT) - (8) Etat dans lequel le premier dépôt a été effectué ou, le cas échéant, Etats désignés dans la demande européenne ou internationale prioritaire - (9) date du premier dépôt - (10) numéro du premier dépôt completé, le cas échéant, par l'intermédiaire du dépôt devant l'U.E.PCT - (11) nom du titulaire ou du mandataire - (12) adresse du domicile - (13) enclu au Grand-Duché de Luxembourg

(11)

**REVENDICATION DE LA PRIORITE**

de la demande de brevet / du modèle d'utilité

**EXX AUX ETATS UNIS D'AMERIQUE**

**Du 30 SEPTEMBRE 1987 (No. 102.926)**

**Mémoire Descriptif**

déposé à l'appui d'une demande de

**BREVET D'INVENTION**

au

**Luxembourg**

au nom de : **COLGATE-PALMOLIVE COMPANY**  
**NEW YORK, N.Y. 10022 (Etats Unis d'Amérique)**

pour : **"Compositions détergentes liquides de blanchissage,  
procédé pour les utiliser et procédé pour les  
stabiliser."**

La présente invention concerne des suspensions liquides non aqueuses stabilisées, en particulier des compositions liquides non aqueuses pour le traitement des tissus. Plus particulièrement, la présente invention concerne des compositions détergentes liquides non aqueuses de blanchissage qui sont rendues stables contre la séparation des phases même à une viscosité relativement basse, et plus particulièrement encore, qui restent stables dans des conditions tant statiques que dynamiques et qui sont faciles à verser, ainsi que le procédé de préparation de ces compositions et l'utilisation de ces compositions pour nettoyer des tissus salis.

Les compositions détergentes liquides non aqueuses pour gros travaux de blanchissage sont bien connues dans la technique. Par exemple, des compositions de ce type peuvent comprendre un surfactif non ionique liquide dans lequel sont dispersées des particules d'un adjuvant de détergence, comme décrit, par exemple, dans les brevets des E.U.A. N° 4 316 812, 3 630 929, 4 254 466 et 4 661 280.

Les détergents liquides sont souvent considérés comme plus commodes à utiliser que les produits secs en poudre ou en particules et les consommateurs leur ont donc accordé une grande préférence. Ils sont

5      faciles à doser, se dissolvent rapidement dans l'eau de lavage et peuvent être facilement appliqués en solutions ou dispersions concentrées sur des zones salies de vêtements à laver, et ils n'engendrent pas de poussière et occupent habituellement moins de place à l'entreposage. En outre, il est possible d'incorporer dans la formulation des détergents liquides des matières qui ne pourraient supporter les opérations de séchage sans dégradation, matières qu'il serait souvent souhaitable 10 d'employer dans la fabrication de produits détergents en particules.

15      Bien qu'ils jouissent de nombreux avantages par rapport aux produits solides en particules ou en unités discrètes, les détergents liquides sont également souvent affectés de certains inconvénients inhérents auxquels on doit obvier pour obtenir des produits détergents acceptables au point de vue commercial. Ainsi, certains de ces produits se séparent à l'entreposage et d'autres se séparent au refroidissement et ne 20 sont pas faciles à redisperser. Dans certains cas, la viscosité du produit change et il devient soit trop épais pour être versé, soit fluide au point de ressembler à de l'eau. Certains produits limpides se troublent et d'autres se gélifient au repos.

25      La Demanderesse s'est largement engagée dans un effort de recherche ayant pour objet l'étude du comportement rhéologique des systèmes à base de surfactif non ionique liquide contenant une matière particulaire en suspension. Un intérêt particulier a été porté 30 aux compositions détergentes liquides non aqueuses de blanchissage renforcées par des adjuvants de détergence, et aux problèmes que posent la séparation des phases et la sédimentation de l'adjuvant de détergence en suspension et d'autres additifs de blanchissage. Ces considérations exercent un impact, par exemple, sur la stabi-

lité et la dispersibilité des produits et leur aptitude à être versés.

On sait que l'un des problèmes majeurs rencontrés avec les produits détergents liquides pour le lavage du linge contenant des adjuvants de détergence est celui de leur stabilité physique. Ce problème provient du fait que la densité des particules solides en suspension est supérieure à la densité de la matrice liquide. En conséquence, les particules ont tendance à se déposer selon la loi de Stokes. De fait, on a constaté que les suspensions liquides non aqueuses de particules d'adjuvant de détergence, tels que des adjuvants de détergence du type polyphosphate, notamment le tripolyphosphate de sodium (TPP), dans un surfactif non ionique se comportent, au point de vue rhéologique, sensiblement selon l'équation de Casson :

$$\sigma^{\frac{1}{2}} = \sigma_0^{\frac{1}{2}} + \eta_{\infty}^{\frac{1}{2}} \gamma^{\frac{1}{2}}$$

où  $\gamma$  est le taux de cisaillement ;  
 $\sigma$  est la contrainte de cisaillement ;  
 $\sigma_0$  est la limite d'écoulement ; et  
 $\eta_{\infty}$  est la "viscosité plastique" (viscosité apparente à un taux de cisaillement infini). La limite d'écoulement est la contrainte minimale nécessaire pour provoquer une déformation plastique (écoulement) de la suspension. Une fois que la limite d'écoulement est dépassée, le réseau de particules en suspension se rompt en certains points et l'échantillon commence à s'écouler, mais avec une très forte viscosité apparente. Si la contrainte de cisaillement est bien plus grande que la limite d'écoulement, les particules sont partiellement défloculées par cisaillement et la viscosité apparente décroît. Enfin, si la contrainte de cisaillement est beaucoup plus grande que la limite

d'écoulement, les particules sont complètement défloculées par cisaillement et la viscosité apparente est très basse, comme s'il n'y avait aucune interaction entre les particules.

5 Par conséquent, plus la limite d'écoulement de la suspension est élevée, plus la viscosité apparente à un faible taux de cisaillement est élevée et meilleure est la stabilité physique du produit.

10 Il existe deux moyens fondamentaux pour résoudre le problème de la sédimentation : augmenter la viscosité de la matrice liquide et réduire la dimension particulaire de la matière solide.

15 Le broyage destiné à réduire la dimension des particules, comme moyen pour accroître la stabilité des produits, offre les avantages suivants :

20 1. La surface spécifique des particules augmente et, par conséquent, le mouillage des particules par le véhicule non aqueux (surfactif non ionique liquide) s'en trouve proportionnellement amélioré.

25 2. La distance moyenne entre les particules de pigment est réduite avec une augmentation proportionnelle de l'interaction entre particules. Chacun de ces effets contribue à augmenter la résistance à la gélification au repos et la limite d'écoulement de la suspension alors que, dans le même temps, le broyage diminue notablement la viscosité plastique.

30 Le brevet des E.U.A. N° 4 316 812 susmentionné expose les avantages que procure un broyage des particules solides, par exemple d'adjuvant de détergence et d'agent de blanchiment, jusqu'à un diamètre particulaire moyen inférieur à 10 micromètres. Cependant, on a constaté que le simple broyage jusqu'à des dimensions particulières aussi petites ne confère pas, en soi, une stabilité suffisante à long terme contre la séparation 35 des phases.

Par exemple, il est connu que de telles suspensions peuvent être stabilisées contre la sédimentation par l'addition d'agents épaississants ou de dispersants minéraux ou organiques tels que, par exemple, 5 des matières minérales à très grande surface spécifique comme la silice finement divisée, les argiles, etc., des épaississants organiques tels que des éthers de cellulose, des polymères acryliques et d'acrylamide, des polyélectrolytes, etc. Cependant, de telles augmentations de la viscosité des suspensions sont évidemment 10 limitées par la nécessité que la suspension liquide puisse s'écouler et être versée facilement, même à basse température. En outre, ces additifs ne contribuent pas à l'action nettoyante de la composition. Le 15 brevet des E.U.A. N° 4 661 280 décrit l'utilisation de stéarate d'aluminium pour augmenter la stabilité de suspensions de sels adjuvants de détergence dans des surfactifs non ioniques liquides. L'addition de petites quantités de stéarate d'aluminium élève la limite 20 d'écoulement sans augmenter la viscosité plastique.

Selon le brevet des E.U.A. N° 3 985 668, une composition abrasive récurante en fluide aqueux faussement consistant est préparée à partir d'un liquide aqueux et d'une matière colloïdogène appropriée telle 25 qu'une argile ou un autre agent épaississant ou suspendant minéral ou organique, notamment des argiles du type smectite, et d'une matière de charge particulaire insoluble dans l'eau, relativement légère qui, tout comme la matière abrasive, est en suspension dans toute la 30 phase fluide faussement consistante. Les diamètres particulaires de la charge légère s'échelonnent de 1 à 250 micromètres et sa densité est inférieure à celle de la phase fluide faussement consistante. Il est suggéré 35 dans ce brevet que l'incorporation de la charge insoluble relativement légère dans la phase fluide faussement

consistante aide à minimiser la séparation des phases, c'est-à-dire à minimiser la formation d'une couche liquide limpide au-dessus de la composition abrasive faussement consistante, et ce, premièrement, grâce à 5 sa flottabilité qui exerce une force ascendante sur la structure de l'agent colloïdogène dans la phase faussement consistante en s'opposant à la tendance de l'abrasif lourd à comprimer la structure faussement consistante et à en exprimer le liquide. Deuxièmement, 10 la matière de charge agit comme un agent de voluminosité en remplaçant une partie de l'eau qui serait normalement utilisée en l'absence de la matière de charge, ce qui fait que moins de liquide aqueux est disponible pour provoquer la formation et la séparation d'une couche limpide. 15

La demande de brevet britannique GB-2 168 377A, publiée le 18 juin 1986, décrit des compositions détergentes liquides aqueuses pour le lavage de la vaisselle, contenant un abrasif, un épaississant du type 20 argile colloïdale et une charge particulaire à basse densité dont les dimensions particulières s'échelonnent d'environ 1 à environ 250 micromètres et dont la densité est comprise entre environ 0,01 et environ 0,5, qui est utilisée en un taux d'environ 0,07 % à environ 25 1 % en poids dans la composition. Il est suggéré que la matière de charge améliore la stabilité en abaissant la densité de la masse argileuse, de sorte que celle-ci flotte dans la phase liquide de la composition. Le type et la quantité de la charge sont choisis de telle façon 30 que la densité de la composition finale corresponde à celle du fluide limpide (c'est-à-dire la composition sans argile ni abrasif). Les charges particulières à basse densité mentionnées à la page 4, lignes 33-35, de cette demande de brevet britannique peuvent également être utilisées comme charges à basse densité dans 35

la composition de la présente invention.

Il est également connu d'inclure un agent épaississant ou dispersant minéral insoluble de très grande surface spécifique tel que la silice finement divisée de dimension particulaire extrêmement petite (par exemple une silice de diamètres particulaires compris entre 5 et 100 nm telle que vendue sous le nom Aerosil) ou d'autres matières minérales de support très volumineuses, comme décrit dans le brevet des E.U.A.

10 N° 3 630 929.

On sait depuis longtemps que des argiles colloïdales gonflant dans l'eau, telles que les argiles des types bentonite et montmorillonite, peuvent être modifiées par échange de groupes cationiques métalliques contre des groupes organiques, pour transformer ainsi les argiles hydrophiles en argiles organophiles.

15 L'utilisation de ces argiles organophiles comme argiles gélifiantes a été décrite dans le brevet des E.U.A. N° 2 531 427. Des améliorations et des modifications apportées aux argiles gélifiantes organophiles sont décrites, par exemple, dans les brevets des E.U.A.

20 N° 2 966 506, 4 105 578, 4 208 218, 4 287 086, 4 434 075 et 4 434 076, tous cédés à la firme NL Industries, Inc., précédemment appelée National Lead Company. Selon ces brevets, ces agents gélifiantes argileux organophiles sont intéressants à utiliser dans les graisses lubrifiantes, les boues de forage à base d'huile, les fluides de packers à base d'huile, les peintures, les décapants pour peinture, vernis et 25 laque, les adhésifs, les agents d'étanchéité, les encres, les gel-coats polyester, etc. Cependant, leur utilisation comme stabilisants dans des compositions détergentes liquides non aqueuses pour le blanchissage des tissus n'a pas été suggérée.

30 35 Par ailleurs, il a été décrit l'utilisation

d'argiles en combinaison avec des composés d'ammonium quaternaire pour conférer des propriétés d'assouplissement des tissus aux compositions de blanchissage. Par exemple, on peut mentionner la demande de brevet britannique GB-2 141 152A publiée le 12 décembre 1984, et les nombreux brevets qui y sont cités concernant des compositions d'assouplissement des tissus à base d'argiles organophiles à l'ammonium quaternaire.

Selon le brevet des E.U.A. N° 4 264 466 susmentionné, la stabilité physique d'une dispersion de matières particulaires, telles que des adjuvants de détergence, dans une phase liquide non aqueuse est améliorée par l'utilisation, comme principal agent suspendant, d'une argile du type à structure caténaire impalpable, y compris les argiles des types sépiolite, attapulgite et polygorskite. Ce brevet déclare et montre par des exemples comparatifs que les autres types d'argiles, telles qu'une montmorillonite (par exemple Bentolite L), une hectorite (par exemple Veegum T) et une kaolinite (par exemple Hydrite PX), ne sont que de piètres agents suspendants, même en utilisation conjointe avec un auxiliaire de mise en suspension, y compris des surfactifs cationiques dont font partie les composés d'ammonium quaternaire. Ce brevet se réfère à l'utilisation d'autres argiles comme auxiliaires de mise en suspension et cite en exemples les brevets des E.U.A. N° 4 049 034, 4 005 027 (concernant tous deux des systèmes aqueux), 4 166 039, 3 259 574, 3 557 037 et 3 549 542, et la demande de brevet du Royaume-Uni N° 2 017 072.

La demande de brevet des E.U.A. simultanément pendante N° 063 199 déposée le 12 juin 1987, cédée à la Demandante, décrit l'incorporation, dans des compositions liquides non aqueuses pour le traitement des tissus, de quantités allant jusqu'à environ 1 % en

poids d'une argile organophile gonflable à l'eau du type smectite, modifiée par un composé cationique azoté comprenant au moins un groupe hydrocarboné à longue chaîne comptant environ 8 à environ 22 atomes de carbone, pour former un réseau ou une structure élastique dans toute la suspension afin d'élever la limite d'écoulement et d'augmenter la stabilité de la suspension.

Bien que l'addition de l'argile organophile améliore la stabilité de la suspension, d'autres améliorations sont encore souhaitables, notamment pour les suspensions de particules ayant des limites d'écoulement relativement basses, en vue d'optimaliser la distribution et la dispersion lors de l'emploi.

Dans la demande de brevet simultanément pendante N° 073 653 déposée le 15 juillet 1987, cédée à la Demandante, intitulée "Stable Non-Aqueous Cleaning Composition Containing Low Density Filler and Method of Use", il est décrit l'utilisation d'une matière de charge à basse densité pour stabiliser contre la séparation des phases les suspensions liquides de matière particulaire solide finement divisée dans une phase liquide, par l'égalisation des densités de la phase de particules dispersées et de la phase liquide. Ces suspensions liquides modifiées présentent une excellente stabilisation des phases lorsqu'elles sont laissées au repos pendant de longues périodes de temps allant jusqu'à 6 mois ou plus, ou même lorsqu'elles sont soumises à des secousses modérées. Cependant, il a été récemment observé que lorsque des suspensions modifiées par une charge à basse densité sont soumises à de fortes vibrations, comme il peut s'en produire pendant un transport par chemin de fer, camion, etc., l'homogénéité de la dispersion se dégrade et une portion de la charge à basse densité migre vers la surface supérieure de la suspension liquide.

De nouvelles améliorations étaient donc encore souhaitables quant à la stabilité des compositions liquides non aqueuses de traitement des tissus. Ce souhait a été satisfait par la découverte de la 5 Demanderesse selon laquelle, en ajoutant une petite quantité, limitée à environ 1 % en poids, d'une argile organophile à une suspension liquide de particules fonctionnellement actives finement divisées, contenant une petite quantité de charge à basse densité, la charge et les autres particules fonctionnelles en suspension 10 entrent en interaction de telle manière que l'on obtient, pour l'essentiel, une suspension de particules composites dont la densité est sensiblement égale à la densité de la phase liquide continue, et il en résulte une structure de réseau plus solide, ce qui est ainsi 15 efficace pour inhiber la tendance des particules fonctionnelles en suspension, par exemple un adjuvant de détergence, un agent de blanchiment, un agent antistatique, etc., à se déposer et, réciproquement, pour inhiber la montée de la charge à basse densité ou la formation 20 d'une phase liquide limpide, lorsque la composition est soumise à d'intenses forces vibratoires. Par conséquent, il est décrit, dans la demande de brevet des E.U.A. simultanément pendante N° 073 551 déposée 25 le 15 juillet 1987, cédée à la Demanderesse, une composition nettoyante liquide constituée d'une suspension de particules fonctionnellement actives dans un surfac- tif non ionique liquide, la composition comprenant une 30 quantité de charge à basse densité suffisante pour augmenter la stabilité de la suspension lorsqu'elle est au repos et lorsqu'elle est secouée, et une quantité d'argile organophile suffisante pour améliorer la stabilité de la composition lorsqu'elle est soumise à 35 d'intenses forces vibratoires.

Cependant, bien que la stabilité de la sus-

pension non aqueuse soit notablement améliorée par le système stabilisant composé de charge à basse densité/argile organophile, certains inconvénients se sont manifestés. Premièrement, on a observé qu'à mesure que 5 le temps passe, la structure visco-élastique impartie par l'argile organophile s'affaiblit, cet affaiblissement se manifestant par un déclin constant de la limite d'écoulement. En conséquence, il peut arriver, dans les limites de la durée de conservation à l'en-10 treposage prévue pour le produit, un moment où la limite d'écoulement sera descendue au-dessous du niveau requis pour maintenir la stabilité de la charge à basse densité, notamment en cas d'application d'intenses forces vibratoires.

15 Une seconde conséquence défavorable du système stabilisant de l'art antérieur vient du fait que l'incorporation de la charge à basse densité, par exemple des microsphères, accroît la viscosité plastique du produit et réduit corrélativement son aptitude à l'écoulement.

20 Selon la présente invention, on a maintenant découvert que le problème de la plus grande viscosité de la suspension non aqueuse stabilisée par une charge à basse densité et le problème de la variation de limite d'écoulement au cours du temps pour la suspension non aqueuse stabilisée par une argile organophile, peuvent être chacun sensiblement résolus en incorporant, dans la composition nettoyante liquide stabilisée par une argile organophile et/ou une charge à 25 basse densité, une quantité petite, mais efficace, de certains esters phosphoriques. L'addition des esters phosphoriques diminue la viscosité plastique des compositions contenant une charge à basse densité et stabilise la limite d'écoulement des compositions contenant une argile organophile lors de leur vieillissement.

Par conséquent, un but de la présente invention est de fournir des compositions liquides de traitement des tissus qui sont des suspensions de particules insolubles de traitement des tissus dans un liquide non aqueux et qui sont stables à l'entreposage au cours du temps et peuvent être facilement versées et dispersées dans de l'eau froide, tiède ou chaude.

Un autre but de la présente invention est de fournir des suspensions non aqueuses visco-élastiques de particules insolubles de traitement des tissus, qui peuvent conserver leurs propriétés rhéologiques au cours du temps, même lorsqu'elles sont soumises à d'intenses forces vibratoires.

Un autre but de la présente invention est de formuler des compositions détergentes non aqueuses fortement renforcées pour gros travaux de blanchissage, à base de surfactif non ionique liquide, qui résistent à la sédimentation des particules solides en suspension ou à la séparation de la phase liquide et qui peuvent s'écouler facilement.

Un but particulier de la présente invention est de fournir une composition détergente non ionique liquide non aqueuse stable renforcée pour gros travaux de blanchissage, qui comprend un liquide non aqueux consistant en un surfactif non ionique, des particules solides de traitement des tissus en suspension dans le liquide non aqueux, au moins l'une d'une charge à basse densité en une quantité limitée à environ 10 % en poids pour égaliser sensiblement la densité de la phase liquide continue et la densité de la phase particulaire en suspension, qui comprend la charge à basse densité et d'autres particules en suspension telles que des particules d'adjuvant de détergence, et d'une argile modifiée organophile en une quantité, limitée à environ 1 % en poids, qui convient pour empêcher une

5 perte d'homogénéité du produit, même lorsque la composition est soumise à d'intenses forces vibratoires, et de la lécithine, un phosphate de glycol, un phosphate de polyglycol ou un phosphate de glycérol, en une quantité efficace pour réduire la viscosité plastique et stabiliser la limite d'écoulement de la composition.

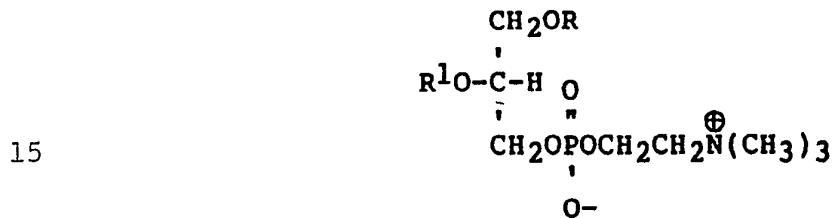
10 Un but plus particulier de l'invention est de fournir un procédé pour améliorer la stabilité et réduire la viscosité d'une suspension non aqueuse de particules solides fonctionnellement actives, stabilisée par une charge à basse densité et une argile organophile.

15 Sous un autre aspect, l'invention fournit un procédé pour nettoyer des tissus salis, par mise en contact des tissus salis avec la composition détergente liquide non ionique de blanchissage décrite ci-dessus.

20 Sous un autre aspect encore de l'invention, il est fourni un procédé pour stabiliser une suspension d'une première substance solide particulaire fonctionnellement active finement divisée dans une phase liquide continue servant de véhicule, les particules solides en suspension ayant une densité supérieure à la densité de la phase liquide, ce procédé consistant à ajouter à la suspension de particules solides une 25 charge finement divisée ayant une densité inférieure à la densité de la phase liquide en une quantité telle que la densité des particules solides dispersées en association avec la charge soit similaire à la densité de la phase liquide, ladite charge accroissant également 30 la viscosité plastique de la suspension, une argile organophile, en une petite quantité convenant pour renforcer la cohésivité structurale de la suspension et supprimer la tendance de la charge à monter à la 35 surface de la composition lorsque la composition est soumise à d'intenses forces vibratoires, comme pendant

un transport, et une lécithine, un phosphate de glycol, un phosphate de polyglycol ou un phosphate de glycérol en une petite quantité convenant pour réduire efficacement la viscosité plastique de la suspension et maintenir sa cohésivité structurale.

5 L'ester phosphorique utilisé dans la présente invention pour réduire la viscosité et stabiliser la limite d'écoulement est de préférence une lécithine. La lécithine pure est une phosphatidylcholine substituée par un acide gras, répondant à la formule développée générale :



En pratique, cependant, la lécithine est rarement disponible sous forme pure et, d'une façon générale, le 20 terme "lécithine" se rapporte à un mélange naturel complexe de phosphatides, triglycérides, hydrates de carbone, stérols et autres ingrédients mineurs.

La lécithine est généralement tirée d'une huile végétale, l'huile de soja en étant la principale 25 source. D'autres sources de lécithine comprennent le jaune d'oeuf, le lait et les cervelles d'animaux. Les phosphatides qui sont présents dans la lécithine sont similaires, sauf que leurs proportions varient. De même, les autres constituants mineurs de la lécithine varient 30 selon la source particulière.

Le tableau suivant donne des profils d'acides gras typiques de lécithines disponibles dans le commerce :

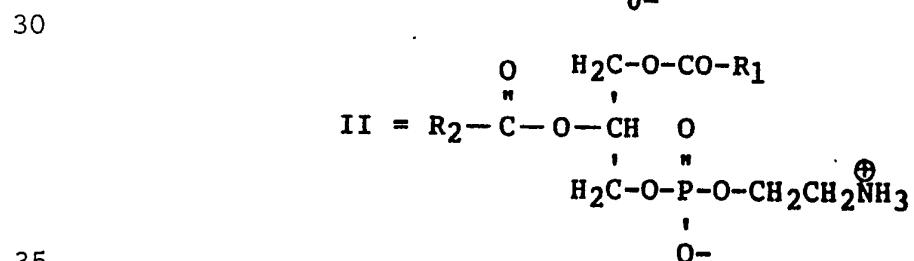
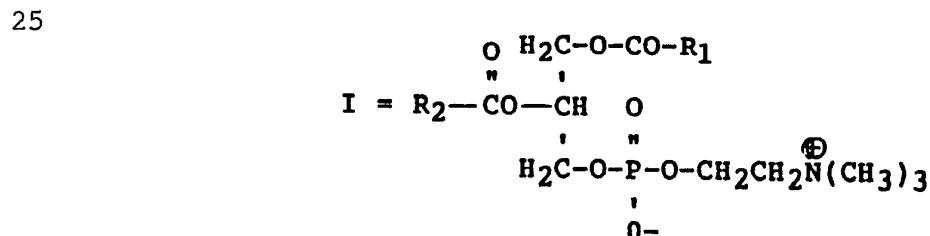
Profils comparatifs d'acides gras (% en poids)

	<u>Nombre d'atomes de carbone et de doubles liaisons</u>	<u>Lécithine de soja</u>	<u>Lécithine du commerce</u>	<u>Lécithine du commerce exempte d'huile</u>
5	Saturés			
	C <sub>16:0</sub>	9	15	19
	C <sub>18:0</sub>	5	5	5
	Total	14	20	24
10	Insaturés			
	C <sub>18:1</sub>	26	17	10
	C <sub>18:2</sub>	53	55	59
	C <sub>18:3</sub>	7	8	7
	Total	86	80	76

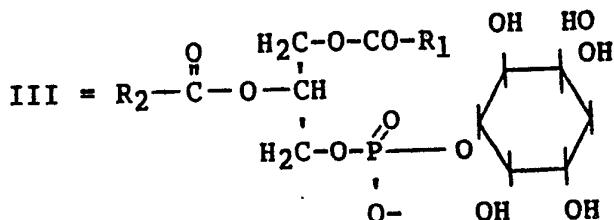
Une composition typique de lécithine de soja, 15 le produit commercial le plus courant, est la suivante :

		<u>%</u>
	Phosphatidyl-choline (I)	20
	Phosphatidyl-éthanolamine (II)	15
20	Phosphatidyl-inositide (III)	20
	Acides phosphatiques et autres phosphatides	5
	Hydrates de carbone, stérols	5
	Triglycérides	35

avec



35



$R_1, R_2 = C_{16:0}, C_{18:0}, C_{18:1}, C_{18:2}, C_{18:3}$

Toutes ces formes naturelles de lécithine peuvent être utilisées dans la présente invention. De plus, il n'est pas nécessaire que la lécithine soit pure et l'on peut utiliser comme stabilisant réduisant la viscosité toutes les qualités de lécithine qui sont généralement des mélanges de phosphitylcholine, phosphatidyléthanolamine, phosphatidylinositol (phosphatides) et triglycérides, indépendamment de la source, par exemple le jaune d'oeuf, le soja, etc. Cependant, il est généralement préférable d'utiliser une forme de lécithine blanchie deux fois afin de minimiser toutes les odeurs de fond qui peuvent éventuellement être présentes dans les produits naturels.

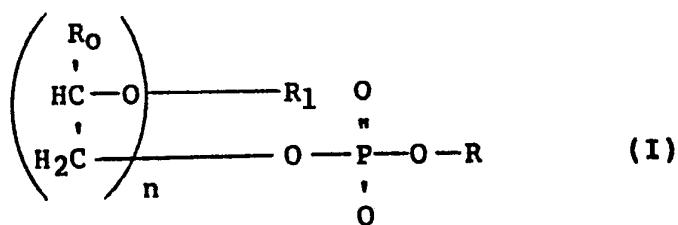
D'autres esters phosphoriques utiles comprennent les phosphates de glycols, polyglycols et glycérol. Comme glycols, on peut mentionner, par exemple, l'éthylène-glycol, le propylène-glycol, le butylène-glycol et les éthers de glycols tels que l'éther monométhylique de diéthylène-glycol, l'éther monoéthylique de diéthylène-glycol, etc. Les polyglycols peuvent compter jusqu'à environ 20 motifs oxyéthylène ou oxypropylène répétés, de préférence jusqu'à environ 10 motifs oxyéthylène. Comme glycérols, on peut mentionner non seulement le glycérol lui-même, mais également des glycérols à substitution alkylique ou alcénylique, par exemple des glycérols comptant jusqu'à environ 20 atomes de carbone, de préférence jusqu'à environ 10 atomes de carbone, tels que le 1,3-butane-triol, le 1,2,3-

pentane-triol, le 1,2,3-décane-triol, le 1,2,3-hex-2-ène-triol, etc. Le groupe hydroxyle non phosphaté des esters de glycols et l'un au moins des groupes hydroxyle non phosphatés des esters de glycérols sont estérifiés par un acide gras à longue chaîne.

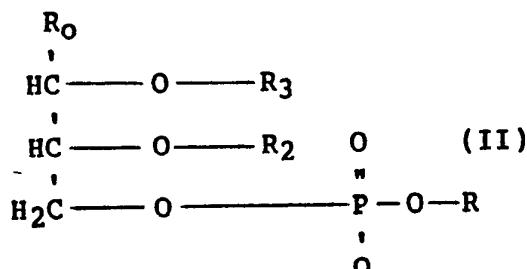
Les esters phosphoriques appropriés, qui comprennent la phosphatidylcholine active ou lécithine que l'on préfère, peuvent être représentés par la formule générale suivante (I) ou (II) :

10

15



20



où

R représente un groupe alkyle ou alcényle linéaire ou ramifié comptant 1 à 8 atomes de carbone et qui peut être substitué par un groupe amino de formule  $-\text{NR}_4\text{R}_5$  où  $\text{R}_4$  et  $\text{R}_5$  sont chacun indépendamment l'hydrogène ou un groupe alkyle de 1 à 4 atomes de carbone, ou par un atome d'azote quaternisé de formule  $-\text{NR}_4\text{R}_5\text{R}_6$  où  $\text{R}_4$  et  $\text{R}_5$  sont comme définis ci-dessus et  $\text{R}_6$  est de l'hydrogène ou un groupe alkyle de 1 à 4 atomes de carbone ;

$\text{R}_0$  est l'hydrogène ou un groupe alkyle inférieur ou alcényle inférieur ;

$\text{R}_1$  est un résidu acyle d'un acide gras à

longue chaîne ;

$R_2$  est l'hydrogène ou un résidu acyle d'un acide gras à longue chaîne ;

5  $R_3$  est l'hydrogène ou un résidu acyle d'un acide gras à longue chaîne ; à la condition que  $R_2$  et  $R_3$  ne soient pas tous deux en même temps de l'hydro-

gène ; et

$n$  est un nombre de 1 à 10.

10 Comme on l'entend ici, l'expression "alkyle inférieur" ou "alcényle inférieur" désigne un groupe alkyle ou alcényle comptant 1 à 5, de préférence 1 à 4, atomes de carbone, tel que méthyle, éthyle, propyle, butyle, isobutyle, propényle, etc. L'expression "acide gras à longue chaîne" vise les acides carboxyliques gras 15 saturés ou insaturés comptant environ 8 à 22 atomes de carbone, de préférence 10 à 18 atomes de carbone, et notamment 12 à 18 atomes de carbone, y compris les mélanges de tels acides gras. Le résidu acyle de l'acide gras répond à la formule -C-R.

20  $\begin{array}{c} " \\ \text{O} \end{array}$

Les esters phosphoriques préférés ont une structure similaire à celle de la lécithine, notamment de la phosphatidyl-choline, à savoir la structure d'un alkylamine-, alcénylamine-, alkylammonium- ou alcényl-25 ammonium-phosphate de glycol, polyglycol ou glycérol dont la molécule comporte au moins un groupe ester d'acide carboxylique gras à longue chaîne.

30 L'additif stabilisant, réduisant la viscosité, est utilisé en une quantité efficace pour abaisser la viscosité plastique de la composition à moins d'environ 800 mPa.s, de préférence à moins d'environ 600 mPa.s, par exemple à environ 400 mPa.s. En général, des quantités d'environ 0,1 à 3 % en poids, sur la 35 base de la composition totale, confèrent des viscosités entrant dans l'intervalle désiré.

Dans la forme préférée de réalisation, à laquelle est prêté ici un intérêt particulier, la phase liquide de la composition de la présente invention est constituée en majeure partie ou en totalité d'un détergent organique synthétique non ionique liquide. Une partie de la phase liquide peut cependant être constituée de solvants organiques qui peuvent entrer dans la composition à titre de véhicules dissolvants ou non dissolvants de l'un ou plusieurs des ingrédients particulaires solides, comme il y en a par exemple dans les suspensions d'enzymes, les parfums, etc. De plus, comme décrit en détail ci-après, des solvants organiques tels que des alcools et des éthers peuvent être ajoutés en tant qu'agents de réglage de la viscosité et antigélification.

Les détergents organiques synthétiques non ioniques utilisés dans la pratique de l'invention peuvent être n'importe lesquels d'une grande diversité de tels composés qui sont bien connus et sont par exemple longuement décrits dans l'ouvrage Surface Active Agents de Schwartz, Perry et Berch, Vol. II, publié en 1958 par Interscience Publishers, et dans Detergents and Emulsifiers de McCutcheon, annuel 1969, dont les descriptions pertinentes sont incorporées ici par ces références. Généralement, les détergents non ioniques sont des composés lipophiles polyalcoxyrés par des groupes alcoxy inférieurs, dans lesquels le rapport hydrophile-lipophile désiré est obtenu par addition d'un groupe poly(alcoxy inférieur) hydrophile à un fragment lipophile. Une classe préférée du détergent non ionique utilisé est celle des alcanols supérieurs polyalcoxyrés par des groupes alcoxy inférieurs où l'alcanol compte 10 à 22 atomes de carbone et où le nombre de moles d'oxyde d'alkylène inférieur (à 2 ou 3 atomes de carbone) est de 3 à 20. Parmi ces matières,

il est préférable d'employer celles dont l'alcanol supérieur est un alcool gras supérieur de 10 à 11 ou 12 à 15 atomes de carbone et qui contiennent 5 à 18, de préférence 6 à 14 groupes alcoxy inférieurs par mole. De 5 préférence, le groupe alcoxy inférieur est le groupe éthoxy mais, dans certains cas, il peut être avantageusement mélangé avec le groupe propoxy qui, s'il est présent, ne constitue souvent qu'une proportion mineure (moins de 50 %). Des exemples représentatifs de tels 10 composés sont ceux dont l'alcanol compte 12 à 15 atomes de carbone et qui contiennent environ 7 groupes oxyde d'éthylène par molécule, par exemple Neodol 25-7 et Neodol 23-6.5 qui sont des produits fabriqués par Shell Chemical Company, Inc. Le premier est un produit de condensation d'un mélange d'alcools gras supérieurs ayant 15 en moyenne environ 12 à 15 atomes de carbone, avec environ 7 moles d'oxyde d'éthylène, et le second est un mélange correspondant où le nombre d'atomes de carbone de l'alcool gras supérieur est de 12 à 13 et le nombre 20 de groupes oxyde d'éthylène présents est en moyenne d'environ 6,5. Les alcools supérieurs sont des alcanols primaires. D'autres exemples de tels détergents comprennent Tergitol 15-S-7 et Tergitol 15-S-9 qui sont tous deux des éthoxylats d'alcool linéaire secondaire 25 fabriqués par Union Carbide Corporation. Le premier est le produit d'éthoxylation mixte d'un alcanol linéaire secondaire de 11 à 15 atomes de carbone avec sept moles d'oxyde d'éthylène et le second est un produit similaire mais où neuf moles d'oxyde d'éthylène ont réagi.

30 Des surfactifs non ioniques de plus haut poids moléculaire sont également utiles dans les présentes compositions comme composants du détergent non ionique, tels que Neodol 45-11, qui sont des produits similaires de condensation d'oxyde d'éthylène sur des alcools gras supérieurs, l'alcool gras supérieur comptant 14 à 15 35

5 atomes de carbone et le nombre de groupes oxyde d'éthylène étant d'environ 11 par molécule. Ces produits sont également fabriqués par Shell Chemical Company. Une autre classe préférée de surfactifs non ioniques utiles est représentée par la classe bien connue dans le commerce des surfactifs non ioniques qui sont le produit de la réaction d'un alcool linéaire supérieur et d'un mélange d'oxydes d'éthylène et de propylène, contenant une chaîne mixte d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène terminée par un groupe hydroxyle. Des exemples en sont les surfactifs non ioniques vendus sous la marque commerciale

10 Plurafac de BASF, tels que Plurafac RA30, Plurafac RA40 (un alcool gras en  $C_{13}-C_{15}$  condensé avec 7 moles d'oxyde de propylène et 4 moles d'oxyde d'éthylène), Plurafac D25 (un alcool gras en  $C_{13}-C_{15}$  condensé avec 5 moles d'oxyde de propylène et 10 moles d'oxyde d'éthylène), Plurafac B26 et Plurafac RA50 (un mélange à parts égales de Plurafac D25 et de Plurafac RA40).

15

20 En général, lorsque des caractéristiques de faible moussage sont désirées, on peut utiliser avantageusement les produits de condensation d'alcool gras avec un mélange oxyde d'éthylène-oxyde de propylène qui sont représentés par la formule générale

Une autre classe de surfactifs non ioniques liquides est disponible dans le commerce auprès de la firme Shell Chemical Company, Inc., sous la marque commerciale Dobanol : Dobanol 91-5 est un alcool gras en  $C_9-C_{11}$  éthoxylé avec une moyenne de 5 moles d'oxyde d'éthylène et Dobanol 25-7 est un alcool gras en  $C_{12}-C_{15}$  éthoxylé avec une moyenne de 7 moles d'oxyde d'éthylène ; etc.

Dans les alcanols supérieurs polyalcooxylés par des groupes alcoxy inférieurs préférés, pour obtenir le meilleur rapport entre les fragments hydrophile et lipophile, le nombre de groupes alcoxy inférieurs est habituellement de 40 % à 100 % du nombre d'atomes de carbone présents dans l'alcool supérieur, de préférence de 40 à 60 % de ce nombre, et le détergent non ionique contient souvent au moins 50 % de cet alcool supérieur polyalcooxylé préféré.

Les alcanols de plus haut poids moléculaire et divers autres détergents et agents tensio-actifs normalement solides peuvent contribuer à la gélification du détergent liquide et, par conséquent, ils sont de préférence omis ou incorporés en quantités limitées dans les présentes compositions, bien qu'on puisse en employer des proportions mineures pour leurs propriétés nettoyantes, etc. En ce qui concerne tant les détergents non ioniques préférés que ceux qui sont moins préférés, les groupes alkyle qui y sont présents sont généralement linéaires bien qu'un faible degré d'arboréscence puisse être toléré, par exemple au niveau de l'atome de carbone contigu à l'atome de carbone terminal, ou éloigné de deux positions de l'atome de carbone terminal, de la chaîne droite et à l'opposé de la chaîne alcoxy, à condition que la longueur de cet embranchement alkylique ne dépasse pas trois atomes de carbone. Normalement, la proportion d'atomes de car-

bone dans une telle configuration ramifiée doit être mineure et rarement dépasser 20 % du nombre total d'atomes de carbone du groupe alkyle. De même, bien que les groupes alkyle linéaires qui sont joints par l'atome de carbone terminal aux chaînes d'oxyde d'alkylène soient grandement préférés et soient considérés comme donnant la meilleure combinaison de détergence, de biodégradabilité et de caractéristiques de non-gélification, il peut apparaître dans la chaîne une 5 jonction médiane ou secondaire à l'oxyde d'alkylène. Il n'y a normalement qu'une proportion mineure de tels groupes alkyle, généralement inférieure à 20 %, mais cette proportion peut être plus grande, comme c'est le cas avec les Tergitol mentionnés. En outre, lorsque 10 l'oxyde de propylène est présent dans la chaîne d'oxyde d'alkylène inférieur, il en constitue généralement moins de 20 %, et de préférence, moins de 10 %.

Si l'on utilise de plus grandes proportions d'alcanols dont l'alcoxylation n'est pas terminale, 15 d'alcanols polyalcooxylés par des groupes alcoxy inférieurs contenant de l'oxyde de propylène et de détergent non ionique à moins bon rapport hydrophile-lipophile, et si l'on utilise d'autres détergents non ioniques à la place des surfactifs non ioniques préférés énumérés 20 ici, le produit résultant peut ne pas avoir d'aussi bonnes propriétés de détergence, stabilité, viscosité et non-gélification que les compositions préférées, mais l'emploi des composés régulateurs de viscosité et anti-gélification peut également améliorer les propriétés 25 des détergents à base de tels surfactifs non ioniques. Dans certains cas, par exemple lorsqu'on utilise un alcanol supérieur polyalcooxylé par des groupes alcoxy inférieurs, de plus haut poids moléculaire, souvent 30 pour son pouvoir détergent, sa proportion peut être réglée ou limitée selon les résultats d'essais de rou-

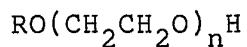
tine pour obtenir le pouvoir détergent désiré, tandis que le produit reste encore non gélifiant et de viscosité désirée. On a d'ailleurs constaté qu'il n'est que rarement nécessaire de faire usage des surfactifs 5 non ioniques de plus haut poids moléculaire pour leurs propriétés détergentes étant donné que les surfactifs non ioniques préférés décrits ici sont d'excellents détergents et permettent en outre de parvenir à la viscosité désirée du produit détergent liquide sans 10 gélification à basse température.

Des mélanges de deux ou plusieurs de ces surfactifs non ioniques liquides peuvent également être utilisés et, dans certains cas, on peut tirer des avantages de l'emploi de tels mélanges.

15 Eu égard à leurs basses températures de gélification et à leurs bas points de goutte, une autre classe préférée de surfactifs non ioniques est formée par les alcools gras secondaires en  $C_{12}$ - $C_{13}$  éthoxylés ayant des teneurs en oxyde d'éthylène relativement étroites dans la gamme de 7 à 9, et notamment d'environ 20 8, moles d'oxyde d'éthylène par mole d'alcool gras, et les alcools en  $C_9$ - $C_{11}$ , notamment en  $C_{10}$ , éthoxylés par environ 6 moles d'oxyde d'éthylène.

25 En outre, dans les compositions de la présente invention, il peut être avantageux d'inclure un solvant ou diluant organique qui peut agir comme un agent de réglage de la viscosité et d'inhibition de la gélification envers les agents tensio-actifs non ioniques liquides. A cet effet, il a été utilisé des 30 alcools et glycols aliphatiques inférieurs ( $C_1$ - $C_6$ ) tels que l'éthanol, l'isopropanol, l'éthylène-glycol, l'hexylène-glycol et autres. Les polyéthylène-glycols, tels que PEG 400, sont également des diluants utiles. Des éthers d'alkylène-glycols, tels que les composés 35 vendus sous les marques commerciales Carbopol et

Carbitol qui ont des longueurs de chaîne hydrocarbonée relativement courtes ( $C_2$ - $C_8$ ) et une faible teneur en oxyde d'éthylène (environ 2 à 6 motifs OE par molécule), sont des solvants de réglage de la viscosité et anti-géification particulièrement utiles dans les compositions de la présente invention. Cette utilisation des éthers d'alkylène-glycols est décrite dans la demande de brevet des E.U.A. simultanément pendante N° 687 815 déposée le 31 décembre 1984, cédée à la Demanderesse. Les éthers de glycols appropriés peuvent être représentés par la formule générale suivante :



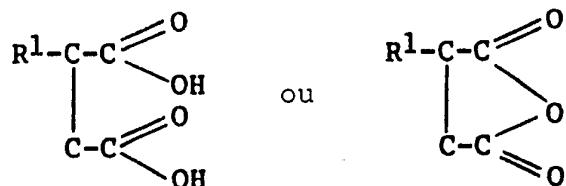
où R est un groupe alkyle en  $C_2$ - $C_8$ , de préférence en  $C_2$ - $C_5$ , et n est un nombre d'environ 1 à 6, de préférence 1 à 4, en moyenne.

Des exemples particuliers de solvants appropriés comprennent l'éther monoéthylique d'éthylène-glycol ( $C_2H_5-O-CH_2CH_2OH$ ), l'éther monobutylique de diéthylène-glycol ( $C_4H_9-O-(CH_2CH_2O)_2H$ ), l'éther mono-octylique de tétraéthylène-glycol ( $C_8H_{17}-O-(CH_2CH_2O)_4H$ ), etc. L'éther monobutylique de diéthylène-glycol est particulièrement préféré.

Un autre agent antigéification utile qui peut être incorporé comme composant mineur dans la phase liquide est un acide dicarboxylique aliphatique linéaire ou aliphatique monocyclique, par exemple les dérivés alkylés et alcénylés d'acide succinique ou d'acide maléique et les anhydrides correspondants, ou un acide dicarboxylique aliphatique monocyclique. L'utilisation de ces composés comme agents antigéification dans des compositions détergentes est décrite dans US-A 4 744 916.

Les acides dicarboxyliques aliphatiques linéaires comptent au moins environ 6 atomes de carbone dans leur portion aliphatique qui peut être un groupe alkyle ou alcényle comptant jusqu'à environ 14 atomes de carbone, une gamme préférée étant d'environ 8 à 13 atomes de carbone, et mieux encore, de 9 à 12 atomes de carbone. L'un des groupes acide carboxylique (-COOH) est de préférence lié à l'atome de carbone terminal (alpha) de la chaîne aliphatique, et l'autre groupe carboxyle est de préférence lié à l'atome de carbone immédiatement adjacent (bêta), ou bien il peut être espacé de deux ou trois atomes de carbone de la position alpha, c'est-à-dire être fixé sur les atomes de carbone gamma ou delta. Les acides dicarboxyliques aliphatiques préférés sont les acides alpha,bêta-dicarboxyliques et les anhydrides correspondants, et l'on préfère tout particulièrement les dérivés d'acide succinique ou d'acide maléique, qui répondent à la formule générale :

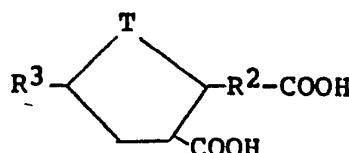
20



dans laquelle  $R^1$  est un groupe alkyle ou alcényle d'environ 6 à 12 atomes de carbone, de préférence 7 à 11 atomes de carbone, et mieux encore 8 à 10 atomes de carbone.

5 Le groupe alkyle ou alcényle peut être droit ou ramifié. Les groupes alcényle à chaîne droite sont particulièrement préférés. Il n'est pas nécessaire que  $R^1$  représente un unique groupe alkyle ou alcényle, et des mélanges de différentes longueurs de chaîne carbonée peuvent être présentés selon les matières de départ utilisées pour préparer l'acide dicarboxylique.

10 L'acide dicarboxylique aliphatique monocyclique peut avoir un cycle penta- ou hexagonal avec un ou deux groupes aliphatiques linéaires liés à des atomes de carbone du cycle. Les groupes aliphatiques linéaires doivent compter, en tout, au moins environ 6, de préférence au moins environ 8, et mieux encore, au moins environ 10 atomes de carbone, et au plus environ 22, de préférence au plus environ 18, et mieux encore, au plus environ 15 atomes de carbone. Lorsqu'il y a deux atomes de carbone aliphatiques fixés au cycle aliphatique, ils sont de préférence disposés en position para l'un par rapport à l'autre. Ainsi, les acides dicarboxyliques cycliques aliphatiques préférés peuvent être 15 représentés par la formule développée suivante :



20

dans laquelle

-T- représente  $-CH_2-$ ,  $-CH=$ ,  $-CH_2-CH_2-$  ou  $-CH=CH-$  ;

25  $R^2$  représente un groupe alkyle ou alcényle de 3 à 12 atomes de carbone ; et

$R^3$  représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ou alcényle de 1 à 12 atomes de carbone, à la condition que le nombre total d'atomes de carbone dans  $R^2$  et  $R^3$  soit d'environ 6 à environ 22.

5 De préférence,  $-T-$  représente  $-CH_2-CH_2-$  ou  $-CH=CH-$ , et notamment  $-CH=CH-$ .

10  $R^2$  et  $R^3$  sont chacun de préférence des groupes alkyle d'environ 3 à environ 10 atomes de carbone, notamment d'environ 4 à environ 9 atomes de carbone, le nombre total d'atomes de carbone dans  $R^2$  et  $R^3$  étant d'environ 8 à environ 15. Les groupes alkyle ou alcényle peuvent être droits ou ramifiés, mais leur chaîne est de préférence droite.

15 La quantité de surfactif non ionique est généralement située dans l'intervalle d'environ 20 à environ 70 %, notamment d'environ 22 à 60 %, soit par exemple de 25 %, 30 %, 35 % ou 40 % en poids de la composition. La quantité de solvant ou diluant, s'il y en a, est généralement limitée à 20 %, de préférence à 15 %, soit 20 par exemple de 0,5 à 15 %, de préférence 5,0 à 12 %. Le rapport en poids du surfactif non ionique à l'éther d'alkylène-glycol utilisé comme agent de réglage de la viscosité et antigélification, lorsque ce dernier est présent comme c'est le cas dans la forme préférée de 25 réalisation de l'invention, est généralement situé dans l'intervalle d'environ 100:1 à 1:1, de préférence d'environ 50:1 à environ 2:1, soit par exemple d'environ 10:1, 8:1, 6:1, 4:1 ou 3:1.

30 La quantité d'acide dicarboxylique inhibiteur de gélification, s'il en est utilisé, dépend de facteurs tels que la nature du surfactif non ionique liquide, par exemple son point de gélification, la nature de l'acide dicarboxylique, les autres ingrédients de la composition qui peuvent influer sur la température de 35 gélification, et les conditions d'utilisation envisa-

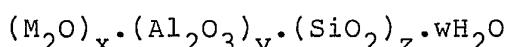
gées (par exemple avec de l'eau chaude ou froide, le climat géographique, etc.). En général, il est possible d'abaisser la température de gélification à une valeur non supérieure à environ 3°C, de préférence non supérieure à environ 0°C, avec des quantités d'acide dicarboxylique inhibiteur de gélification situées dans l'intervalle d'environ 1 % à environ 30 %, de préférence d'environ 1,5 % à environ 15 %, en poids par rapport au poids du surfactif non ionique liquide, bien que dans n'importe quel cas particulier, on puisse déterminer facilement la quantité optimale par une expérimentation de routine.

Les compositions détergentes de l'invention, selon la forme préférée de réalisation, comprennent également comme ingrédient essentiel des sels adjuvants de détergence solubles dans l'eau et/ou dispersibles dans l'eau. Des adjuvants de détergence typiques appropriés comprennent, par exemple, ceux décrits dans les brevets des E.U.A. N° 4 316 812, 4 264 466, 3 630 929, et de nombreux autres. Des sels adjuvants de détergence minéraux alcalins solubles dans l'eau que l'on peut utiliser seuls avec le composé détergent ou en mélange avec d'autres adjuvants de détergence sont les carbonates, bicarbonates, borates, phosphates, polyphosphates, et silicates de métaux alcalins (on peut également utiliser des sels d'ammonium ou d'ammonium substitué). Des exemples particuliers de ces sels sont le tripolyphosphate de sodium, le carbonate de sodium, le tétraborate de sodium, le pyrophosphate de sodium, le pyrophosphate de potassium, le bicarbonate de sodium, le tripolyphosphate de potassium, l'hexamétaphosphate de sodium, le sesquicarbonate de sodium, les mono- et di-orthophosphates de sodium et le bicarbonate de potassium. Le tripolyphosphate de sodium (TPP) est particulièrement préféré lorsque les ingrédients contenant du phosphate

ne sont pas interdits pour des motifs touchant à la protection de l'environnement. Les silicates de métaux alcalins sont des sels adjutants de détergence utiles qui agissent également en rendant la composition anti-corrosive vis-à-vis des pièces de la machine à laver. Les silicates de sodium préférés ont des rapports  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  de 1,6/1 à 1/3,2, notamment d'environ 1/2 à 1/2,8. On peut également utiliser des silicates de potassium ayant les mêmes rapports.

Une autre classe d'adjutants de détergence est celle des aluminosilicates insolubles dans l'eau, de type cristallin ou de type amorphe. Diverses zéolites (c'est-à-dire des aluminosilicates) cristallines sont décrites dans le brevet britannique N° 1 504 168, le brevet des E.U.A. N° 4 409 136 et les brevets canadiens N° 1 072 835 et 1 087 477, qui sont tous incorporés ici par ces références quant à ces descriptions. Un exemple de zéolites amorphes utiles ici peut être trouvé dans le brevet belge N° 835 351, et ce brevet est également incorporé ici par cette référence.

Les zéolites répondent à la formule générale :



dans laquelle x est 1, y va de 0,8 à 1,2 et est de préférence 1, z va de 1,5 à 3,5 ou plus et de préférence de 2 à 3, w va de 0 à 9 et de préférence de 2,5 à 6, et M est de préférence le sodium. Une zéolite typique est une zéolite du type A ou de structure similaire, le type 4A étant particulièrement préféré. Les aluminosilicates préférés ont des capacités d'échange de l'ion calcium d'environ 200 milliéquivalents par gramme ou davantage, par exemple 400 mEq/g.

Des exemples de sels adjutants de détergence organiques alcalins séquestrants qui peuvent être utilisés seuls avec le détergent ou en mélange avec d'autres adjutants de détergence organiques et minéraux

sont des aminopolycarboxylates de métaux alcalins, d'ammonium ou d'ammonium substitué, par exemple l'éthylènediaminetétraacétate (EDTA) de sodium et de potassium, les nitriloacétates (NTA) de sodium et de potassium, et les N-(2-hydroxyéthyl)nitrilodiacétates de triéthanolamine. Des mélanges de ces aminopolycarboxylates sont également appropriés.

D'autres adjuvants de détergence appropriés du type organique comprennent les carboxyméthylsuccinates, les tartronates, les glycolates et les polyacétal-carboxylates. Les polyacétal-carboxylates et leur utilisation dans des compositions détergentes sont décrits dans les brevets des E.U.A. N° 4 144 226, 4 315 092 et 4 146 495. D'autres brevets concernant des adjuvants de détergence similaires sont les brevets des E.U.A. N° 4 141 676, 4 169 934, 4 201 858, 4 204 852, 4 224 420, 4 225 685, 4 226 960, 4 233 422, 4 233 423, 4 302 564 et 4 303 777. Les demandes de brevet européen N° 0 015 024, 0 021 491 et 0 063 399 sont également pertinentes.

La proportion d'adjuvant de détergence en suspension, par rapport au total de la composition est en général dans la gamme d'environ 10 à 60 pourcent en poids, notamment d'environ 20 à 50 pourcent en poids, par exemple 25 à 40 pourcent en poids de la composition.

Selon une forme de réalisation de l'invention, la stabilité physique de la suspension du ou des composés adjuvants de détergence et de tout autre additif particulaire solide finement divisé, tel qu'un agent de blanchiment, un pigment, etc., en suspension dans le véhicule liquide est considérablement améliorée par la présence d'une charge à basse densité, telle que la densité de la phase liquide continue soit approximativement la même que la densité de la phase solide particulière dispersée incluant la charge à basse densité.

La charge à basse densité peut être une quel-

conque matière particulaire minérale ou organique qui est insoluble dans la phase liquide et les solvants éventuels utilisés dans la composition et qui est compatible avec les divers composants de la composition. En

5 outre, les particules de charge doivent posséder une résistance mécanique suffisante pour supporter la contrainte de cisaillement qui doit vraisemblablement être rencontrée pendant la préparation, le conditionnement, le transport et l'utilisation du produit.

10 Les matières de charges particulaires appropriées qui répondent aux critères généraux précédents ont des densités, mesurées à la température ambiante, situées dans l'intervalle d'environ 0,01 à 0,50, de préférence d'environ 0,02 à 0,50, et mieux encore, d'au 15 plus environ 0,20, en particulier de 0,02 à 0,20, et des diamètres particulaires situés dans l'intervalle d'environ 1 à 300 micromètres, de préférence de 4 ou 5 à 200 micromètres, les diamètres particulaires moyens étant compris entre environ 20 et 100 micromètres, de préférence entre environ 30 et 80 micromètres.

Les types de charges minérales et organiques qui ont d'aussi basses densités apparentes sont généralement des microsphères ou microbilles creuses ou tout au moins une matière particulaire solide très poreuse.

25 Par exemple, on préfère des microsphères minérales ou organiques, telles que des microsphères de divers polymères organiques ou des bulles de verre. Des exemples particuliers, non limitatifs, de matière polymère organique en microsphères comprennent le chlorure 30 de polyvinylidène, le polystyrène, le polyéthylène, le polypropylène, le téréphtalate de polyéthylène, les polyuréthannes, les polycarbonates, les polyamides et autres. Plus généralement, on peut utiliser dans les 35 compositions non aqueuses de la présente invention l'une quelconque des matières de charge particulaires à basse

densité décrites dans la demande susmentionnée GB-2 168 377A à la page 4, lignes 43-55, y compris celles visées par référence aux brevets de Moorehouse et coll. et de Wolinski et coll. Hormis des microsphères creuses, on peut également utiliser d'autres matières de charge minérale à basse densité, par exemple des zéolites d'aluminosilicates, des argiles séchées par atomisation, etc.

Cependant, selon une forme de réalisation particulièrement préférée de l'invention, la charge légère est constituée d'une matière hydrosoluble. Ceci offre l'avantage que, lors de l'utilisation de la composition pour laver des tissus salis dans un bain aqueux de lavage, les particules hydrosolubles se dissolvent et, par conséquent, ne se déposent pas sur les tissus soumis au lavage. Par contre, les particules de charge insolubles dans l'eau peuvent plus facilement adhérer ou être adsorbées sur les fibres ou la surface des tissus soumis au lavage.

Comme exemple particulier d'une telle charge légère qui est insoluble dans la phase liquide non aqueuse de la composition de l'invention, mais qui est soluble dans l'eau, on peut mentionner un verre de borosilicate de sodium, tel que les microsphères creuses disponibles sous la marque commerciale Q-Cell, en particulier Q-Cell 400, Q-Cell 200, Q-Cell 500, etc. Ces matières offrent l'avantage supplémentaire d'apporter dans le bain de lavage des ions silicate qui exercent la fonction d'agents anticorrosion.

Comme exemples de matières organiques hydrosolubles adaptées à la production de particules à basse densité en microsphères creuses, on peut mentionner, par exemple, l'amidon, l'hydroxyéthylcellulose, l'alcool polyvinyle et la polyvinylpyrrolidone, cette dernière apportant également des propriétés fonction-

nelles en exerçant par exemple la fonction d'agent de mise en suspension des salissures lorsqu'elle est dissoute dans le bain aqueux de lavage.

La quantité de la charge à basse densité ajoutée à la suspension liquide non aqueuse est telle que la densité moyenne, statistiquement pondérée, des particules en suspension et de la charge à basse densité soit la même que, ou peu différente de, la densité de la phase liquide (qui comprend le surfactif non ionique et autres solvants, liquides et ingrédients dissous). En termes pratiques, cela signifie que la densité de la composition totale, après l'addition de la charge à basse densité, est la même ou à peu près la même que la densité de la phase liquide seule, et également que la densité de la phase dispersée seule.

En conséquence, la quantité à ajouter de charge à basse densité dépend de la densité de la charge, de la densité de la phase liquide seule et de la densité de la composition totale à l'exception de la charge à basse densité. Pour toute dispersion liquide de départ particulière, la quantité requise de charge à basse densité augmente à mesure qu'augmente la densité de la charge et, réciproquement, il faut une plus petite quantité de charge à basse densité pour réaliser une réduction donnée de la densité de la composition finale à mesure que la densité de la charge diminue.

La quantité de charge à basse densité qui est nécessaire pour égaliser les densités de la phase liquide (connue) et de la phase dispersée peut être calculée théoriquement en utilisant l'équation suivante qui repose sur l'hypothèse d'un mélange parfait de la charge à basse densité et de la dispersion non aqueuse :

$$\frac{M_{ms}}{M_f} = \frac{d_{ms}}{d_{liq}} \frac{d_o - d_{liq}}{d_o - d_{ms}}$$

où

$\frac{M_{ms}}{M_f}$  représente la fraction massique de  
 charge à basse densité (par exemple des  
 microsphères) à ajouter à la suspension  
 pour rendre la densité de la composition  
 finale égale à la densité du liquide ;  
 5  $d_{ms}$  = densité, pour le déplacement de liquide,  
     de la charge à basse densité ;  
 $d_{liq}$  = densité de la phase liquide de la sus-  
 10 pension ;  
 $d_o$  = densité de la composition de départ  
     (c'est-à-dire de la suspension avant ad-  
     dition de la charge) ;  
 $M_f$  = masse de la composition finale (c'est-à-  
 15 dire après addition de la charge) ; et  
 $M_{ms}$  = masse de charge à ajouter.

En général, la quantité de charge à basse densité qui  
 est nécessaire pour égaliser la densité de la phase  
 dispersée et la densité de la phase liquide se situe  
 20 dans l'intervalle d'environ 0,01 à 10 % en poids, de  
     préférence d'environ 0,05 à 6,0 % en poids, par rapport  
     au poids de la dispersion non aqueuse avant l'addition  
     de la charge.

Bien qu'il soit préférable de rendre égales  
 entre elles la densité de la phase liquide et la densi-  
 25 té de la phase dispersée, c'est-à-dire  $d_{liq}/d_{sf} = 1,0$ ,  
     pour obtenir le plus haut degré de stabilité, de peti-  
     tes différences de densités, avec par exemple  
 $d_{liq}/d_{sf} = 0,90$  à  $1,10$ , notamment  $0,95$  à  $1,05$  (où  $d_{sf}$   
     est la densité finale de la phase dispersée après  
 30 l'addition de la charge) donnent encore des stabilités  
     acceptables dans la plupart des cas, ce qui se manifeste  
     généralement par l'absence de séparation des phases,  
     c'est-à-dire l'absence d'apparition d'une phase liquide  
     limpide, pendant au moins 3 à 6 mois ou davantage.

35 Comme cela vient d'être décrit, l'addition

à la suspension liquide non aqueuse de particules solides finement divisées de traitement des tissus d'une quantité de charge à basse densité suffisante pour donner une densité statistiquement pondérée des particules 5 solides et des particules de charge qui est similaire à la densité de la phase liquide continue a pour effet de stabiliser la suspension contre la séparation des phases. Cependant, le simple fait que la densité moyenne statistiquement pondérée de la phase dispersée 10 soit similaire à la densité de la phase liquide ne s'avère pas expliquer en soi comment ou pourquoi la charge à basse densité exerce son influence stabilisante, étant donné que la composition finale comprend encore les particules solides dispersées relativement 15 denses de traitement des tissus, par exemple des phosphates, qui devraient normalement se déposer tandis que la charge à basse densité devrait normalement remonter dans la phase liquide.

Bien que la Demanderesse ne veuille pas être 20 tenue à une quelconque théorie particulière, on suppose, et des données expérimentales et des observations microscopiques semblent le confirmer, que les particules solides dispersées d'additif pour détergent, telles que les particules d'adjuvant de détergence, d'agent de 25 blanchiment, etc., sont positivement attirées par les particules de charge à basse densité et y adhèrent en formant une ou plusieurs couches de particules dispersées entourant les particules de charge à basse densité, ce qui forme des particules composites qui, en fait, se 30 comportent comme des particules unitaires isolées. Ces particules composites peuvent alors être considérées comme ayant une densité qui s'approche étroitement d'une moyenne pondérée en volume des densités de toutes les particules individuelles constituant les particules 35 composites :

5

$$d_{cp} = \frac{d_H + \frac{V_B}{V_H} d_B}{1 + \frac{V_B}{V_H}}$$

où  $d_{cp}$  = densité de la particule composite ;  
 $d_H$  = densité de la phase dispersée (particule lourde) ;

10

$d_B$  = densité de la charge (particule légère) ;

$V_H$  = volume total des particules de phase dispersée dans le composite ;

$V_B$  = volume total de la particule de charge dans le composite.

Cependant, pour que la densité de la particule composite soit similaire à celle de la phase liquide, il est nécessaire qu'un grand nombre de particules dispersées entrent en interaction avec chacune des particules de charge ; par exemple, selon les densités relatives, il faut que plusieurs centaines à plusieurs milliers des particules dispersées (lourdes) s'associent avec chacune des particules de charge à basse densité.

Par conséquent, pour obtenir tous les avantages de la présente invention, le diamètre particulaire moyen de la charge à basse densité doit être plus grand que le diamètre particulaire moyen des particules de la phase dispersée, telle qu'un adjuvant de détergence, etc., afin d'admettre un grand nombre de particules dispersées sur la surface de la particule de charge. A cet égard, on a constaté que le rapport du diamètre particulaire moyen de la particule de charge à basse densité au diamètre particulaire moyen des particules dispersées doit être d'au moins 6:1, par exemple de 6:1 à 30:1, notamment de 8:1 à 20:1, les meilleurs résultats étant obtenus avec un rapport d'environ 10:1. On ne peut généralement pas obtenir de

résultats satisfaisants à des rapports de diamètres inférieurs à 6:1, bien qu'une certaine amélioration de la stabilité puisse se manifester selon les densités relatives des particules dispersées et des particules de charge et la densité de la phase liquide.

Par conséquent, dans l'intervalle préféré de diamètres particulaires moyens de 20 à 100 micromètres, notamment de 30 à 80 micromètres, pour les particules de charge à basse densité, les particules de la phase dispersée doivent avoir des diamètres particulaires moyens d'environ 1 à 18 micromètres, notamment de 2 à 10 micromètres. Ces dimensions particulières peuvent être obtenues par un broyage approprié, comme décrit ci-après.

Bien que l'incorporation de la charge à basse densité réduise fortement toute tendance de la phase dispersée en suspension à se déposer ou à remonter ou toute tendance à la formation d'une couche de liquide limpide à la partie supérieure de la composition, la charge à basse densité a également pour effet d'augmenter la "viscosité plastique" ( $\eta_\infty$ ) de la suspension. Quoique cette augmentation de viscosité ne soit pas nécessairement désavantageuse, en maintes circonstances, néanmoins, l'impression et la préférence du consommateur exigent de donner au produit une meilleure aptitude à l'écoulement, c'est-à-dire de réduire la viscosité plastique. Cependant, cette réduction de la viscosité plastique ne doit pas être réalisée au prix d'un abaissement de la limite d'écoulement de la suspension non aqueuse, car la stabilité physique en serait sinon défavorablement affectée.

Selon la présente invention, la réduction de la viscosité plastique sans abaissement sensible de la limite d'écoulement est réalisée par l'incorporation de lécithine ou autre additif du type ester phosphorique,

comme décrit plus haut. Par exemple, en l'absence de l'additif réduisant la viscosité, les suspensions non aqueuses contenant une charge à basse densité ont des viscosités plastiques situées dans l'intervalle d'environ 500 à 5000 mPa.s. Par l'addition de lécithine ou autre ester phosphorique, la viscosité peut être réduite dans une proportion aussi grande que 50 % ou plus, par exemple à environ 200 à 3000 mPa.s, de préférence 250 à 1000 mPa.s, et mieux encore, 300 à 10 600 mPa.s. La quantité exacte d'additif qui est nécessaire pour réduire la viscosité plastique à une valeur particulière ne peut être définie avec précision, et elle dépend de facteurs tels que la viscosité plastique initiale, l'additif particulier et les ingrédients particuliers de la suspension non aqueuse. En général, les résultats désirés sont obtenus avec des quantités de l'additif réduisant la viscosité d'environ 0,1 à 3 % en poids, de préférence d'environ 0,3 à 2 % en poids, notamment de 0,5 à 1,5 % en poids, par rapport 15 20 au poids de la composition totale.

L'incorporation d'argile organophile dans la suspension non aqueuse de particules finement divisées de traitement des tissus en suspension dans un surfactif non ionique liquide, comme décrit dans la demande 25 de brevet des E.U.A. simultanément pendante N° 063 199, produit un réseau visco-élastique qui améliore également la stabilité physique de la suspension non aqueuse. L'incorporation de lécithine ou autre ester phosphorique défini plus haut en les quantités indiquées apporte 30 une amélioration supplémentaire de la stabilité physique de la suspension non aqueuse.

Dans la forme préférée de réalisation de l'invention, la suspension non aqueuse d'additif de traitement des tissus contient à la fois la charge à basse densité et une argile organophile. Dans cette forme 35

préférée de réalisation, l'incorporation de lécithine ou autre ester phosphorique dans les limites des quantités spécifiées plus haut réduit la viscosité plastique et aide à maintenir la structure de réseau visco-élastique conférée par l'argile organophile.

En considérant cette forme de réalisation préférée, on a découvert que dans des conditions de transport où les compositions contenant une charge à basse densité sont soumises aux forces vibratoires intenses et répétitives normalement rencontrées dans un trajet en chemin de fer ou en camion, par exemple, la charge à basse densité a tendance à monter à la surface supérieure de la composition, tandis que les particules solides fonctionnellement actives en suspension se déposent en un degré correspondant vers le fond du récipient dans lequel est contenue la composition.

Bien que la raison de l'effet défavorable des forces vibratoires intenses n'ait pas été parfaitement déterminée, on peut supposer que les forces vibratoires sont suffisamment puissantes pour surmonter la faible attraction existant entre la charge à basse densité et les particules fonctionnellement actives dans les particules composites telles que décrites précédemment.. Selon une autre théorie, il est possible que les forces vibratoires intenses provoquent des perturbations localisées où la contrainte de cisaillement est plus grande que la limite d'écoulement de la suspension, en causant ainsi une déstabilisation.

Cependant, quel que soit le mécanisme par lequel la charge à basse densité migre vers la surface supérieure de la suspension liquide, l'homogénéité de la composition en suspension liquide peut être préservée, même sous application d'intenses forces vibratoires, en incorporant dans la composant, avant, pendant ou après l'introduction de la charge à basse densité,

une petite quantité, généralement limitée à environ 1 % du poids de la composition, d'une argile modifiée organophile.

Les argiles modifiées organophiles utiles 5 forment une structure de réseau visco-élastique dans la composition et l'on présume, bien que la Demande-  
resse ne veuille être tenue à aucune théorie particu-  
lière sur le mode d'action, que cette structure de ré-  
seau visco-élastique est capable d'absorber les forces  
10 vibratoires intenses en stabilisant ainsi les suspen-  
sions, même dans ces conditions défavorables, et l'on  
présume plus particulièrement que l'argile organophile  
élève la limite d'écoulement de la suspension, si bien  
que la contrainte de cisaillement résultant de la vi-  
15 bration ne dépasse pas la limite d'écoulement.

Dans les présentes compositions, on peut uti-  
liser n'importe lesquelles des argiles modifiées  
organophiles gonflantes douées d'un haut pouvoir gélifiant  
qui sont décrites dans les demandes de brevet  
20 des E.U.A. simultanément pendantes N° 063 199, déposée  
le 17 juin 1987, et N° 073 551, déposée le 15 juillet  
1987.

L'argile modifiée organophile peut être à base  
de toute argile gonflante modifiée de manière à pré-  
senter un fort pouvoir gélifiant dans le véhicule or-  
ganique liquide. Comme exemples de telles matières  
argileuses gonflantes que l'on peut utiliser (après  
une modification appropriée comme décrit ci-après),  
on peut mentionner les argiles du type smectite, notam-  
25 ment les bentonites, par exemple les bentonites sodi-  
ques et lithiques ; les montmorillonites, par exemple  
les montmorillonites sodiques et calciques ; les  
saponites, par exemple les saponites sodiques ; et les  
30 hectorites, par exemple les hectorites sodiques. D'au-  
tres argiles représentatives comprennent la beidellite  
35

et la stévensite. On préfère en particulier les argiles du type hectorite dont la capacité de gonflement est remarquable.

Les argiles de type smectite susmentionnées sont des argiles tricouche caractérisées par la faculté qu'a la structure feuilletée d'augmenter son volume de plusieurs fois par gonflement ou expansion lorsqu'elle est en présence d'eau pour former une substance gélantineuse thixotrope. Il existe deux classes principales d'argiles de type smectite : dans la première classe, de l'oxyde d'aluminium est présent dans le réseau cristallin du silicate ; dans la seconde classe, de l'oxyde de magnésium est présent dans le réseau cristallin du silicate. Une substitution atomique par du fer, du magnésium, du sodium, du potassium, du calcium, etc., peut se rencontrer au sein du réseau cristallin des argiles de type smectite. Il est d'usage de distinguer les argiles d'après leur cation prédominant. Par exemple, une argile sodique est une argile dont le sodium est le cation prédominant. Les silicates d'aluminium dont le sodium est le cation prédominant sont préférés, comme par exemple les argiles du type bentonite. Parmi les bentonites, on préfère tout particulièrement celles qui proviennent du Wyoming (généralement appelées bentonites de l'ouest des Etats-Unis d'Amérique ou du Wyoming).

Les bentonites gonflantes préférées sont vendues en tant que bentonites industrielles sous la marque commerciale Mineral Colloid par Benton Clay Company, une filiale de Georgia Kaolin Co. Ces matières, qui sont les mêmes que celles autrefois vendues sous la marque commerciale THIXO-JEL, sont des bentonites sélectivement extraites et enrichies, et celles que l'on considère comme les plus intéressantes à utiliser sont disponibles sous les désignations Mineral Colloid N° 101,

etc., correspondant aux produits THIXO-JEL N° 1, 2, 3 et 4. Ces matières ont des pH (à une concentration de 6 % dans l'eau) situés dans l'intervalle de 8 à 9,4, des teneurs maximales en humidité libre d'environ 8 % et des densités d'environ 2,6, et, pour la qualité pulvérisée, au moins 85 % (et de préférence 100 %) de la matière traverse un tamis à ouverture de mailles de 0,074 mm. De préférence, la bentonite est telle que presque toutes ses particules (c'est-à-dire au moins 10 90 %, de préférence plus de 95 %, des particules) traversent un tamis à ouverture de mailles de 0,044 mm, et mieux encore, toutes les particules traversent un tel tamis. La capacité de gonflement de la bentonite dans l'eau est ordinairement comprise dans l'intervalle 15 de 2 à 15 ml/gramme, et sa viscosité, à une concentration de 6 % dans l'eau, est ordinairement d'environ 8 à 30 mPa.s.

Au lieu d'utiliser une bentonite de marque THIXO-JEL ou Mineral Colloid, on peut employer des produits, dont un minimum de 95 % est plus fin que 0,044 mm de diamètre (dimension particulaire à l'état sec) et un minimum est plus fin que 0,074 mm de diamètre (dimension particulaire à l'état humide), par exemple ceux vendus par American Colloid Company, Industrial Division, sous la référence General Purpose Bentonite Powder-325 mesh. Un tel silicate d'aluminium hydraté est principalement constitué de montmorillonite (90 % au minimum), avec de plus petites proportions de feldspath, biotite et sélénite. Une analyse typique, 20 sur base "anhydre", accuse 63,0 % de silice, 21,5 % d'alumine, 3,3 % de fer ferrique (exprimé en  $Fe_2O_3$ ), 0,4 % de fer ferreux (exprimé en FeO), 2,7 % de magnésium (exprimé en Mg), 2,6 % de sodium et de potassium (exprimés en  $Na_2O$ ), 0,7 % de calcium (exprimé en CaO), 30 5,6 % d'eau de cristallisation (exprimée en  $H_2O$ ) et

0,7 % d'éléments à l'état de traces.

Bien que l'on préfère les bentonites de l'ouest des Etats-Unis d'Amérique, il est également possible d'utiliser d'autres bentonites, telles que celles qui peuvent être fabriquées en traitant des bentonites d'Italie ou analogues, contenant des proportions relativement faibles de métaux monovalents échangeables (sodium et potassium), par des substances alcalines telles que le carbonate de sodium afin d'accroître 5 les capacités d'échange de cations de ces produits. On considère que la teneur en  $\text{Na}_2\text{O}$  de la bentonite doit être d'au moins environ 0,5 %, de préférence d'au moins 10 1 %, et mieux encore d'au moins 2 %, pour que l'argile soit convenablement gonflante. Les bentonites gonflantes 15 préférées des types décrits ci-dessus sont vendues sous les marques commerciales Laviosa et Winkelmann, par exemple Laviosa AGB et Winkelmann G-13. D'autres exemples comprennent Veegum F et Laponite SP, qui sont toutes deux des hectorites sodiques, Gelwhite L, une 20 montmorillonite calcique, Gelwhite GP, une montmorillonite sodique et Barasym LIH 200, une hectorite lithique.

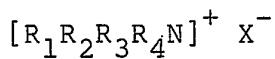
Les matières argileuses du type smectite telles que décrites ci-dessus sont de nature hydrophile, c'est-à-dire qu'elles présentent des caractéristiques 25 gonflantes dans les milieux aqueux. Inversement, elles sont de nature organophobe et ne gonflent pas dans les systèmes non aqueux ou essentiellement non aqueux.

Par conséquent, la nature organophobe des matières argileuses du type smectite est convertie en 30 une nature organophile. Cette conversion peut être accomplie en échangeant le cation métallique de l'argile par exemple Na, K, Li, Ca, etc., contre un cation organique, tout au moins sur la surface des particules d'argile, par exemple en mélangeant ensemble l'argile, 35 le cation organique et de l'eau, de préférence à une

température située dans l'intervalle de 20 à 100°C, pendant une période de temps suffisante pour que le cation organique s'intercale avec les particules d'argile, sur la surface au moins, et en procédant ensuite 5 par filtration, lavage, séchage et broyage. Pour d'autres détails, on peut se référer à l'un quelconque des brevets des E.U.A. N° 2 531 427, 2 966 506, 4 105 578, 4 208 218, 4 287 086, 4 424 075 et 4 434 076 susmentionnés dont les descriptions sont incorporées ici 10 dans leur intégralité par ces références.

La substance organique cationique est de préférence un composé d'ammonium quaternaire, en particulier un tel composé possédant des propriétés tensio-actives dénotant la présence d'au moins un groupe hydrocarboné à longue chaîne (par exemple d'environ 8 à environ 22 atomes de carbone), bien que les propriétés tensio-actives ou autres propriétés avantageuses pour les tissus ne soient pas exigées, pas plus qu'il n'est essentiel que le modificateur cationique exerce par 15 lui-même une fonction d'agent de mise en suspension. Cependant, on peut utiliser n'importe lequel des composés tensio-actifs cationiques décrits comme d'utiles auxiliaires de mise en suspension dans le brevet des E.U.A. N° 4 264 466 susmentionné, aux colonnes 23-29, 20 dont la description est incorporée ici dans son intégralité, pour modifier la matière argileuse du type smectite afin de rendre celle-ci organophile. On peut également utiliser favorablement les composés organiques azotés cationiques décrits dans le brevet susmentionné 25 N° 2 531 427, ou ceux mentionnés dans l'un quelconque des brevets susmentionnés, cédés à NL Industries, N° 2 966 506, 4 105 578, etc., dont les descriptions sont incorporées ici par ces références.

Les modificateurs préférés sont les composés 30 d'ammonium quaternaire répondant à la formule :



dans laquelle  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$  sont chacun indépendamment l'hydrogène ou un radical organique hydrophobe de type alkyle, aryle, aralkyle, alkaryle ou alcényle, 5 contenant 1 à 3 atomes de carbone, de préférence 1 à 22 atomes de carbone, au moins deux groupes R comptant de préférence 1 à 6 atomes de carbone et au moins un groupe R, de préférence au plus deux groupes R, comptant 8 à 22 atomes de carbone ; X est un anion qui peut être 10 minéral, tel qu'un anion halogénure, par exemple chlорure ou bromure, sulfate, phosphate, hydroxyde ou nitrate, ou organique tel qu'un anion méthylsulfate, éthylsulfate ou résidu d'acide gras, par exemple acéate, propionate, laurate, myristate, palmitate, 15 oléate ou stéarate.

Des exemples de modificateurs organophiles préférés sont les composés d'ammonium quaternaire contenant un ou deux groupes alkyle à longue chaîne (par exemple en  $C_8-C_{18}$ , notamment en  $C_{10}-C_{18}$ ). Des exemples 20 représentatifs des composés tensio-actifs d'ammonium quaternaire à une seule longue chaîne comprennent le chlorure de stéaryl-triméthylammonium, le chlorure de (alkyle de suif)-triméthylammonium, le chlorure de benzyl-stéaryl-diméthylammonium, le chlorure de benzyl-(alkyle de suif hydrogéné)-diméthylammonium, le chlорure de benzyl-cétyl-diméthylammonium, et les bromures, 25 iodures, sulfates, méthosulfates, acétates et sels correspondants des autres anions précédemment mentionnés. Des exemples représentatifs typiques des composés 30 d'ammonium quaternaire à deux longues chaînes comprennent le chlorure de diméthyl-distéarylammonium, le chlorure de diméthyl-dicétylammonium, le chlorure de diméthyl-stéaryl-cétylammonium, le chlorure de diméthyl-di(alkyle de suif)-ammonium, le chlorure de diméthyl-myristyl-cétylammonium, et les bromures, 35

iodures, sulfates, méthosulfates, acétates et sels correspondants des autres anions précédemment mentionnés. D'autres composés représentatifs comprennent un chlorure d'octadécylammonium, un acétate d'hexadécylammonium, etc. Les sels de diméthyl-alkylarylammonium sont les composés d'ammonium quaternaire les plus apprécierés eu égard à leur forte polarité.

Hormis les composés d'ammonium quaternaire, d'autres cations organiques contenant de l'azote quaternisable peuvent également être utilisés pour former les particules d'argile organophile. Par exemple, on peut mentionner des composés d'imidazolinium tels que, par exemple, le chlorure de 1-(2-hydroxyéthyl)-2-dodécy1-1-benzyl-2-imidazolinium, et des composés contenant un hétérocycle azoté tels que des pyrrolidones, pyridines, morpholines, etc., substituées par un radical hydrocarboné à longue chaîne, par exemple le chlorure de N,N-octadécy1-morpholinium.

Le taux de substitution par le cation organique doit seulement être suffisant pour conférer à l'argile la propriété organophile requise pour obtenir la meilleure caractéristique stabilisante désirée. En général, selon la nature du substituant organique, ce taux peut s'échelonner d'environ 10 à 100 %, de préférence 20 à 100 %, soit par exemple de 30 %, 40 %, 50 % ou 60 %, de la capacité utile d'échange de bases que possède la matière argileuse. Habituellement, et de préférence, on utilise une quantité du composé organique au moins suffisante pour recouvrir ou revêtir la surface des particules d'argile.

Des argiles organophiles appropriées que l'on peut utiliser dans la présente invention sont disponibles dans le commerce, comme par exemple les produits vendus sous la marque commerciale Bentone par NL Industries, New York, New York, tels que Bentone 27 qui est

une argile du type hectorite (montmorillonite magnésique) modifiée par du chlorure de benzyl-diméthyl-alkyle de suif hydrogéné)-ammonium, et Bentone 38 qui est une argile du type hectorite modifiée par du chlorure de diméthyl-dioctadécylammonium. D'autres fournisseurs d'argiles organophiles comprennent, par exemple : Sud-Chemie, Munich, R.F.A. ; Laviosa, Livourne, Italie ; Laporte, France ; et Perchem, Royaume-Uni.

Les argiles organophiles ne sont utilisées qu'en quantités mineures, généralement inférieures à 1,0 % en poids, de préférence inférieures à 0,7 % en poids, par rapport au poids de la composition totale. Normalement, des quantités d'au moins environ 0,1 % en poids, de préférence 0,2 % en poids, comme par exemple de 0,25 % 0,3 %, 0,35 % ou 0,4 % en poids, permettent de produire des suspensions liquides non aqueuses légèrement thixotropes, stables, d'un adjuvant de détergence ou autre agent de traitement des tissus soluble ou dispersible dans l'eau, finement divisé.

L'argile modifiée organophile peut être incorporée dans la dispersion liquide non aqueuse des ingrédients particulaires en suspension, soit directement à l'état de poudre, soit après avoir été préalablement dispersée dans une partie du véhicule liquide de la suspension, par exemple le surfactif non ionique liquide, cette dernière méthode étant préférée. En outre, qu'on l'ajoute à la suspension directement à l'état de poudre ou sous forme prégélifiée dans une partie du véhicule liquide, l'argile organophile peut être ajoutée à la suspension avant ou après le broyage de la suspension jusqu'à une dimension particulaire non supérieure à 15 micromètres, de préférence non supérieure à 10 micromètres, et de préférence encore comprise entre 1 et 10 micromètres, et mieux encore entre 4 et 8 micromètres.

Dans une forme préférée de réalisation, on disperse tout d'abord préalablement l'argile organophile dans une partie du surfactif non ionique liquide constituant le principal véhicule liquide, ou dans un surfactif non ionique différent, ou dans un solvant ou diluant tel que décrit précédemment, ou dans tout mélange approprié d'un ou plusieurs surfactifs et/ou solvants et/ou diluants. La suspension d'argile préalablement dispersée peut, si nécessaire, être soumise à un broyage dans un broyeur exerçant un fort cisaillement pour former un pré-gel d'argile organophile. Séparément, on met la matière solide particulaire restante en suspension dans le surfactif non ionique liquide et le ou les diluants et/ou solvants facultatifs, et on la soumet également à un broyage. On peut broyer ce pré-gel d'argile et la suspension de matière particulaire jusqu'à la dimension particulaire moyenne finale désirée avant de les mélanger ensemble, ou bien on peut mélanger le pré-gel et la suspension et les soumettre ensuite à un nouveau broyage. Dans ce dernier cas, la matière particulaire en suspension peut contribuer davantage à l'attrition des particules d'argile organophile.

Un avantage supplémentaire de cette forme préférée de réalisation de la présente invention dans laquelle l'argile organophile est soumise à une étape de broyage réside en ce que l'incorporation de la lécithine ou autre ester phosphorique réduit la viscosité de la suspension d'argile préalablement dispersée, avec ou sans autre matière solide particulaire. Ainsi, l'étape de broyage est grandement facilitée et l'utilisation d'auxiliaires de traitement ou l'exécution d'une étape de chauffage ne devient plus nécessaire.

Dans toutes les formes de réalisation précédentes où l'argile organophile est soumise à un broyage

de façon à former un gel d'argile organophile, l'argile est ajoutée séparément de la charge à basse densité car cette dernière ne doit pas être soumise à des forces de broyage ou de cisaillement intense. De plus, il est 5 préférable que la charge à basse densité soit ajoutée comme le dernier composant de la composition, et dans des conditions qui réduisent au minimum les forces de cisaillement appliquées à la charge à basse densité tout en assurant cependant une répartition uniforme 10 de la charge dans toute la composition. Pour parvenir à ce résultat, on a trouvé commode de mélanger tous les ingrédients, y compris l'argile organophile lorsqu'elle est utilisée comme décrit ci-dessus, à l'exception de la charge à basse densité, et former une 15 suspension épaisse, puis de soumettre la suspension à une opération de mélange sous faible cisaillement à l'aide d'un mélangeur à palettes du type en hélice tournant à une vitesse de 2000 à 5000 tr/min, de manière à créer une cavité (tourbillon) au centre du récipient 20 de mélange, et d'ajouter ensuite la charge à basse densité près du sommet du tourbillon pour faire en sorte que la charge se disperse uniformément à travers toute la composition.

En plus des avantages initiaux que la léci- 25 thine apporte en tant qu'agent réducteur de viscosité et stabilisant rhéologique, son emploi, en particulier, procure plusieurs autres avantages. Par exemple, en raison de son caractère amphotère, la lécithine peut entrer en interaction avec le surfactif non ionique 30 constituant la phase liquide pour renforcer le pouvoir détergent du surfactif non ionique. La lécithine, qui possède deux radicaux d'acides gras et un groupe ammonium quaternaire, peut également améliorer l'assouplissement des tissus traités en sa présence. La lécithine peut également servir d'agent séquestrant les 35

métaux lourds et peut donc jouer le rôle de stabilisant d'agent de blanchiment. Ces autres avantages peuvent faire de la lécithine et des autres esters phosphoriques des additifs intéressants à utiliser dans les suspensions non aqueuses de particules solides d'additif fonctionnellement actif pour le linge, même au cas où ces suspensions ne contiennent ni charge à basse densité, ni argile organophile.

Etant donné que les compositions de la présente invention sont généralement très concentrées et peuvent donc être utilisées en doses relativement faibles, il est souvent avantageux de compléter tout adjuvant de détergence du type phosphate (par exemple le tripolyphosphate de sodium) par un adjuvant de détergence secondaire tel qu'un acide carboxylique polymère ayant un fort pouvoir de fixation du calcium afin d'inhiber l'incrustation qui pourrait, sinon, être provoquée par la formation d'un phosphate de calcium insoluble. De tels adjuvants de détergence secondaires sont également bien connus dans la technique. Par exemple, on peut mentionner Sokolan CP5 qui est un copolymère d'un nombre à peu près égal de moles d'acide méthacrylique et d'anhydride maléique, complètement neutralisé pour former son sel de sodium. La quantité de l'adjuvant de détergence secondaire est généralement limitée à environ 6 % en poids, soit par exemple de 0,25 à 4 %, comme de 1 %, 2 % ou 3 %, par rapport au poids total de la composition. Evidemment, les présentes compositions peuvent être préparées sans aucun adjuvant de détergence du type phosphate dans les cas où cela est exigé par des contraintes visant à la protection de l'environnement.

Hormis les adjuvants de détergence, divers autres adjuvants ou additifs pour détergent peuvent être présents dans le produit détergent, pour lui con-

férer des propriétés supplémentaires désirées, qu'elles soient de caractère fonctionnel ou esthétique. Ainsi, on peut inclure dans la composition des quantités mineures d'agents antiredéposition, par exemple l'alcool polyvinyle, des amides gras, la carboxyméthylcellulose sodique ou l'hydroxypropylméthylcellulose, généralement en des quantités limitées à 10 % en poids ; des agents d'avivage optique, tels que des agents d'avivage pour tissus de coton, polyamide et polyester, par exemple des compositions à base de stilbène, triazole et benzidine-sulfone, en particulier un triazinyl-stilbène substitué sulfoné, un naphtotriazole-stilbène sulfoné, une benzidine-sulfone, etc., les plus appréciés étant les combinaisons de stilbène et de triazole. Typiquement, on peut utiliser l'agent d'avivage optique en une quantité limitée à environ 2 % en poids, de préférence à 1 % en poids, comme par exemple de 0,1 à 0,8 % en poids.

On peut également utiliser des agents azurants tels que le bleu outremer ; des enzymes, de préférence des enzymes protéolytiques, telles que la subtilisine, la broméline, la papaïne, la trypsine et la pepsine, ainsi que des enzymes du type amylase, des enzymes du type lipase, et leurs mélanges ; des bactéricides, par exemple le tétrachlorosalicylanilide et l'hexachloroprène ; des fongicides ; des colorants ; des pigments (dispersibles dans l'eau) ; des conservateurs ; des agents absorbants d'ultraviolet ; des agents anti-jaunissement tels que la carboxyméthylcellulose sodique, un complexe d'alcool alkylique en  $C_{12}-C_{22}$  avec un alkyl-sulfate en  $C_{12}-C_{18}$  ; des modificateurs de pH et tampons de pH ; des agents de blanchiment préservant les couleurs ; un parfum ; et des agents antimousse ou suppresseurs de mousse, par exemple des composés siliciés.

Les agents de blanchiment se classent sommairement, par commodité, en agents de blanchiment au chlore

et en agents de blanchiment à l'oxygène. Les agents de blanchiment au chlore sont typiquement représentés par l'hypochlorite de sodium (NaOCl), le dichloro-isocyanurate de potassium (59 % de chlore actif) et 5 l'acide trichloro-isocyanurique (95 % de chlore actif). Les agents de blanchiment à l'oxygène sont préférés et sont représentés par des percomposés qui libèrent du peroxyde d'hydrogène en solution. Des exemples préférés comprennent les perborates, percarbonates et perphosphates de sodium et de potassium, et le monopersulfate 10 de potassium. Les perborates, notamment le perborate de sodium monohydraté, sont particulièrement préférés.

Le composé peroxygéné est de préférence utilisé en mélange avec un activateur pour ce composé. Des activateurs appropriés qui peuvent abaisser la température d'action efficace de l'agent de blanchiment peroxydé sont décrits, par exemple, dans le brevet des 15 E.U.A. N° 4 264 466, ou à la colonne 1 du brevet des E.U.A. N° 4 430 244. Les composés polyacylés sont des activateurs préférés ; parmi ceux-ci, des composés tels que la tétraacétyléthylènediamine (TAED) et le pentaacetylglucose sont particulièrement préférés.

D'autres activateurs utiles comprennent, par exemple, des dérivés d'acide acétylsalicylique, le 25 benzoate-acétate d'éthylidène et ses sels, un carboxylate-acétate d'éthylidène et ses sels, un anhydride alkyl- ou alcényl-succinique, le tétraacetylglucourile (TAGU), et des dérivés de ces activateurs. D'autres classes utiles d'activateurs sont décrites, par exemple, dans les brevets des E.U.A. N° 4 111 826, 30 4 422 950 et 3 661 789.

L'activateur d'agent de blanchiment entre habituellement en interaction avec le composé peroxygéné pour former un peroxyacide de blanchiment dans l'eau de lavage. Il est préférable d'incorporer un agent 35

séquestrant de haut pouvoir complexant pour inhiber toute réaction indésirable entre ce peroxyacide et du peroxyde d'hydrogène dans la solution de lavage en présence d'ions métalliques. Les agents séquestrants 5 préférés sont capables de former un complexe avec les ions  $Cu^{2+}$  de telle façon que la constante de stabilité ( $pK$ ) de la complexation soit égale ou supérieure à 6, à 25°C dans de l'eau ayant une force ionique de 0,1 mole/litre, le  $pK$  étant conventionnellement défini 10 par la formule :  $pK = -\log K$ , où  $K$  représente la constante d'équilibre. Ainsi, par exemple, les valeurs de  $pK$  pour la complexation de l'ion cuivre par l'acide nitrilotriacétique (NTA) et l'acide éthylène-diamine-tétraacétique (EDTA) dans les conditions spécifiées 15 sont respectivement de 12,7 à 18,8. Des agents séquestrants appropriés comprennent, par exemple, outre ceux mentionnés ci-dessus, les composés vendus sous la marque commerciale Dequest, tels que, par exemple, l'acide diéthylène-triamine-pentaacétique (DEPTA), l'acide 20 diéthylène-triamine-pentaméthylène-phosphonique (DTPMP) et l'acide éthylène-diamine-tétraméthylène-phosphonique (EDITEMPA).

Afin d'éviter une perte du peroxyde de blanchiment, par exemple le perborate de sodium, par suite 25 d'une décomposition enzymatique, par exemple sous l'effet d'une enzyme de type catalase, les compositions peuvent contenir de plus un composé inhibiteur d'enzyme, c'est-à-dire un composé capable d'inhiber la décomposition enzymatique du peroxyde de blanchiment. 30 Des inhibiteurs appropriés sont décrits dans le brevet des E.U.A. N° 3 606 990.

35 Comme composés inhibiteurs spécialement intéressants, on peut mentionner le sulfate d'hydroxylamine et d'autres sels hydrosolubles d'hydroxylamine. Dans les compositions non aqueuses préférées de la présente

invention, des quantités appropriées de sels d'hydroxylamine inhibiteurs peuvent être aussi faibles qu'environ 0,01 à 0,4 %. Cependant, en général, des quantités appropriées d'inhibiteurs d'enzymes sont limitées à environ 15 %, soit par exemple de 0,1 à 10 %, par rapport au poids de la composition.

Bien que cela ne soit pas indispensable pour obtenir une stabilité acceptable du produit, il entre également dans le cadre de la présente invention d'inclure d'autres agents stabilisants de suspension, additifs rhéologiques et agents antigélification. Par exemple, on peut ajouter à la composition des sels d'aluminium d'acides gras supérieurs, notamment le stéarate d'aluminium, comme décrit dans le brevet des E.U.A. N° 4 661 280, dont la description est incorporée ici par cette référence, par exemple en une quantité de 0 à 3 % en poids, de préférence de 0 à 1 % en poids.

Un autre stabilisant potentiellement intéressant à utiliser conjointement à la charge à basse densité est un composé organique acide de phosphore comportant un groupe -POH acide, comme décrit dans la demande de brevet des E.U.A. simultanément pendante N° 781 189 déposée le 25 septembre 1985, cédée à la Demanderesse, dont la description est incorporée ici par cette référence. Le composé organique acide de phosphore peut être, par exemple, un ester partiel d'acide phosphorique et d'un alcool tel qu'un alcanol ayant un caractère lipophile dû au fait qu'il compte, par exemple, plus de 5 atomes de carbone, par exemple 8 à 20 atomes de carbone. Un exemple particulier est un ester partiel d'acide phosphorique et d'un alcanol en C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>. Emphiphos 5632 de Marchon est un produit constitué d'environ 35 % de monoester et 65 % de diester. Des quantités limitées à environ 3 %, de préférence

rence à 1 %, du composé phosphorique acide sont suffisantes si l'on en utilise.

5        Comme décrit dans la demande de brevet des  
E.U.A. simultanément pendante N° 926 851 déposée le  
3 novembre 1986, dont la description est incorporée  
ici par cette référence, on peut incorporer dans la com-  
position, pour améliorer encore ses propriétés rhéolo-  
giques, un surfactif non ionique ayant été modifié,  
de façon à convertir un groupe hydroxyle libre en un  
fragment comportant un groupe carboxyle libre, s'agis-  
sant par exemple d'un ester partiel d'un surfactif  
non ionique et d'un acide polycarboxylique. Par exem-  
ple, des quantités suffisantes d'un tel surfactif non  
ionique à terminaison acide sont limitées à 1 partie  
10      par partie du surfactif non ionique, soit par exemple  
15      de 0,1 à 0,8 partie.

Des intervalles convenables pour les quantités de ces additifs facultatifs pour détergent sont les suivants : enzymes - 0 à 2 %, notamment 0,1 à 1,3% ; inhibiteurs de corrosion - environ 0 à 40 %, de préférence 5 à 30 % ; agents antimousse et suppresseurs de mousse - 0 à 15 %, de préférence 0 à 5 %, par exemple 0,1 à 3 % ; agents épaississants et dispersant - 0 à 15 %, par exemple 0,1 à 10 %, de préférence 1 à 5 % ; agents antiredéposition ou de mise en suspension des salissures et agents anti-jaunissement - 0 à 10 %, de préférence 0,5 à 5 % ; colorants, parfums, agents d'avivage et agents azurants - au total 0 à environ 2%, de préférence 0 à environ 1 % ; modificateurs de pH et tampons de pH - 0 à 5 %, de préférence 0 à 2 % ; agent de blanchiment - 0 à environ 40 %, de préférence 0 à environ 25 %, par exemple 2 à 20 % ; stabilisants d'agent de blanchiment et activateurs d'agent de blanchiment - 0 à environ 15 %, de préférence 0 à 10 %, par exemple 0,1 à 8 % ; inhibiteurs d'enzymes - 0 à

15 %, par exemple 0,01 à 15 %, de préférence 0,1 à 10 % ; agent séquestrant à fort pouvoir complexant - au maximum environ 5 %, de préférence 0,25 à 3 %, par exemple 0,5 à 2 %. Les additifs seront choisis pour être compatibles avec les principaux constituants de la composition détergente.

Dans une forme préférée de réalisation de l'invention, comme décrit ci-dessus, le mélange du surfactif non ionique liquide et des ingrédients solides (autres que la charge à basse densité) est soumis à un broyage, par exemple un broyage au sable ou un broyage à billes. Les broyeurs du type opérant par attrition sont particulièrement utiles, tels ceux vendus par Wiener ou Netzsch, dans lesquels les dimensions particulières des ingrédients solides sont réduites à moins d'environ 18 micromètres, par exemple à une dimension particulaire moyenne de 2 à 10 micromètres ou même inférieure (par exemple, 1 micromètre). De préférence, moins d'environ 10 %, et notamment moins d'environ 5 %, de toutes les particules en suspension ont des dimensions particulières supérieures à 15 micromètres, de préférence 10 micromètres. Compte tenu du fait que le coût énergétique croît à mesure que la dimension particulaire diminue, il est souvent préférable que la dimension particulaire moyenne soit d'au moins 3 micromètres, notamment d'environ 4 micromètres. Les compositions dont les particules dispersées sont d'une aussi petite dimension possèdent une stabilité améliorée contre la séparation ou la sédimentation à l'entreposage. On peut également utiliser d'autres types de broyeurs, tels que des broyeurs à dents, des broyeurs à chevilles, et autres.

Dans l'opération de broyage, il est préférable que la proportion d'ingrédients solides soit assez élevée (par exemple d'au moins 40 % environ, comme d'en-

viron 50 %) pour que les particules solides se trouvent en contact entre elles et ne soient sensiblement pas isolées les unes des autres par le surfactif non ionique liquide. Des broyeurs qui emploient des billes de broyage (broyeurs à billes) ou des éléments mobiles similaires de broyage ont donné de très bons résultats. Ainsi, on peut utiliser un broyeur de laboratoire opérant par attrition travaillant par charges, contenant des billes de broyage en stéatite de 8 mm de diamètre. Pour une opération à plus grande échelle, on peut utiliser un broyeur fonctionnant en mode continu dans lequel se trouvent des billes de broyage de 1 mm ou 1,5 mm de diamètre travaillant dans un très petit intervalle ménagé entre un stator et un rotor tournant à une vitesse relativement élevée (par exemple un broyeur CoBall) ; lorsqu'on utilise un tel broyeur, il est avantageux de faire tout d'abord passer le mélange de surfactif non ionique et d'ingrédients solides dans un broyeur qui n'exécute pas un broyage aussi fin (par exemple un broyeur colloïdogène) afin de réduire la dimension particulaire à moins de 100 micromètres (par exemple à 40 micromètres environ) avant l'étape de broyage à un diamètre particulaire moyen inférieur à 18 ou 15 micromètres environ qui a lieu dans le broyeur à billes opérant en mode continu.

En variante, les particules solides à l'état pulvérulent peuvent être finement broyées à la dimension désirée avant leur mélange avec la matrice liquide, par exemple dans un broyeur à jet fluide.

Les compositions finales de la présente invention sont des suspensions liquides non aqueuses, présentant généralement des caractéristiques d'écoulement non newtoniennes. Les compositions, après l'addition de la charge à basse densité, sont souvent légèrement thixotropes, c'est-à-dire qu'elles présentent une visco-

sité réduite sous une contrainte ou un cisaillement appliquée et se comportent au point de vue rhéologique sensiblement selon l'équation de Casson. Les compositions finales sont caractérisées par une limite d'écoulement comprise entre environ 2,5 et 45 pascals, plus couramment entre 10 et 35 pascals, comme par exemple de 15, 20 ou 25 pascals. En outre, après l'addition de lécithine ou d'ester phosphorique, les compositions ont des viscosités à la température ambiante, mesurées en utilisant un viscosimètre LVT-D avec une broche 5  
N° 4 à 50 tr/min, s'échelonnant d'environ 200 à 1000 mPa.s, ordinairement d'environ 250 à 1000 mPa.s, et elles peuvent s'écouler facilement, en ne nécessitant généralement pas que leur soient appliqués des 10  
efforts ou des secousses. Ainsi, les compositions de 15  
la présente invention peuvent être commodément conditionnées dans des récipients normaux, tels que des flacons, bocaux ou autres récipients rigides ou souples 20  
en verre ou en matière plastique, et être directement distribuées à partir de ces récipients dans le bain aqueux de lavage, par exemple dans une machine à laver automatique, en des doses usuelles telles que 1/4 à 25  
1/2 gobelet, par exemple 1/2 gobelet, par charge de linge à laver (pesant par exemple 1,4 à 6,8 kg), habituellement dans 30 à 68 litres d'eau. Les compositions préférées restent stables (la séparation de phase liquide n'étant pas supérieure à 1 ou 2 mm, et généralement nulle) lorsqu'elles sont laissées au repos pendant 30  
des périodes de 3 à 6 mois ou plus, même en étant soumises à des secousses.

Il faut entendre que l'expression "non aqueux", telle qu'employée dans le présent mémoire, signifie une absence d'eau, mais cependant, de petites quantités d'eau, par exemple limitées à environ 5 %, de préférence à environ 2 %, peuvent être tolérées dans les 35

compositions et, par conséquent, les compositions "non aqueuses" peuvent comprendre ces petites quantités d'eau, qu'elles soient ajoutées directement ou en tant que support ou solvant pour l'un des autres ingrédients de la composition.

Les compositions liquides de traitement des tissus de la présente invention peuvent être conditionnées dans des récipients classiques en verre ou en matière plastique, et également dans des emballages à usage unique, tels que les "doserettes" et les sachets à jeter après usage qui sont décrits dans la demande de brevet des E.U.A. simultanément pendante N° 063 199 déposée le 17 juin 1987, cédée à la Demanderesse, dont la description est incorporée ici par cette référence.

L'invention sera maintenant décrite au moyen de l'Exemple non limitatif suivant dans lequel toutes les proportions et pourcentages sont exprimés en poids, sauf indication contraire. En outre, la pression utilisée est la pression atmosphérique, sauf indication contraire.

#### Exemple

On prépare une composition détergente liquide non aqueuse renforcée selon l'invention en mélangeant et en broyant finement jusqu'à environ 4 micromètres les ingrédients suivants, à l'exception de la charge Q-Cell, en les quantités approximatives suivantes, puis en ajoutant la charge Q-Cell à la dispersion résultante sous agitation. Pour ajouter la charge légère, on mélange sous faible cisaillement la dispersion broyée, en utilisant un agitateur à palettes du type en hélice tournant à environ 3500 tr/min pour engendrer une cavité (tourbillon) au centre du récipient de mélange, et l'on ajoute les particules de charge Q-Cell à proximité du sommet du tourbillon pour faire en sorte que les particules de charge se disper-

sent uniformément dans toute la composition tout en maintenant à un minimum les forces de cisaillement qui pourraient provoquer la rupture des microsphères creuses. On obtient ainsi une composition I. On prépare une composition II servant de témoin en procédant de la même manière que décrit ci-dessus, sauf que l'on omet la lécithine. On prépare une seconde composition témoin II-1 en procédant de la même manière que pour la composition témoin II, sauf que l'on ajoute la Bentone 27 après-coup aux ingrédients restants dans le même récipient de mélange que les particules de charge Q-Cell. On prépare une composition témoin III en procédant de la même manière que pour la composition I, sauf que l'on omet Q-Cell 400 et la lécithine.

		<u>Quantité (% en poids)</u>	
		(I)	II (témoin)
15	Surfactif non ionique (1)	36,45	36,3
	Ether monobutylique de diéthylène-glycol	8,8	9,8
20	Tripolyphosphate de sodium (hydraté)	28,70	29,1
	Sokolan HC 9786 (2)	2,0	1,9
	Bentone 27 (3)	0,3	0,3
	Perborate de sodium monohydraté	10,5	10,6
	Tétraacétyléthylènediamine	4,5	4,3
25	Carboxyméthylcellulose	1,0	1,0
	DEQUEST 2066 (4)	1,0	1,0
	Enzyme (amylase et protéolytique mélangées)	0,55	0,5
	Q-Cell 400 (5)	4,0	4,0
30	Parfum	0,5	0,5
	TiO <sub>2</sub> (rutile)	0,4	0,4
	Agent d'avivage optique	0,3	0,3
	Lécithine de soja	1,0	-
		100,00	100,00
35	Viscosité (mPa.s)	400	800

(1) Fourni par BASF ; produit de condensation mixte d'oxyde de propylène (4 moles) et d'oxyde d'éthylène (7 moles) sur un alcool gras comptant 13 à 15 atomes de carbone

5 (2) Copolymère d'acide méthacrylique et d'anhydride maléique

(3) Argile de type hectorite, modifiée par du chlorure de diméthylbenzyl-(alkyle de suif hydrogéné)-ammonium avec 35 % de cations échangés, fournie par NL Industries

10 (4) Acide diéthylène-triamine-pentaméthylène-phosphonique

(5) Microsphères creuses de verre de borosilicate de sodium - intervalle granulométrique, 10-200 micromètres ; dimension particulaire moyenne, 75 micromètres ; densité effective, 0,16-0,18.

15

On conserve les compositions I, II et II-1 pendant une nuit dans un récipient en matière plastique transparente. A la fin du premier jour, et après un vieillissement de 7 jours, 15 jours, 30 jours et 60 jours, on mesure la limite d'écoulement et la viscosité plastique de chaque composition. Les résultats sont respectivement donnés sur le Tableau I et le Tableau II.

Tableau I

25	Composition	LIMITE D'ÉCOULEMENT (Pa) AVEC VIEILLISSEMENT				
		Durée de vieillissement (jours)				
		1	7	15	30	60
	I	11,3	12,2	12,2	12,7	-
	II	8,9	7,8	7,0	5,4	4,2
	II-1	10,8	9,4	7,6	6,2	-

TABLEAU IIVISCOSITE PLASTIQUE (mPa.s) AVEC VIEILLISSEMENT

Composition	Durée de vieillissement (jours)				
	1	7	15	30	60
I	390	400	400	420	-
II	750	800	800	830	870
II-1	600	600	650	700	-
III	200	230	250	270	270

5 D'après les résultats ci-dessus, on peut se rendre compte que l'incorporation de 1 % de lécithine dans la suspension non aqueuse stabilisée par la charge à basse densité/argile organophile stabilise fortement la composition vieillie en maintenant, et même en élé-10 vant légèrement, sa limite d'écoulement, et abaisse la viscosité plastique d'environ 50 %.

15 Bien que la Demanderesse ne veuille être tenue à aucune théorie particulière concernant le mode d'action, on suppose que la lécithine agit de façon à stabiliser fermement la limite d'écoulement de la composition en renforçant, grâce au groupe phosphate, les liaisons établies entre les plaquettes de Bentone (l'argile organophile). De plus, il semble que le groupe ammonium 20 quaternaire  $(-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3)$  de la phosphatidyl-choline constituante se substitue ou se fixe sur les plaquettes de 25 Bentone.

30 Ainsi, on peut voir que l'addition de petites quantités de lécithine ou d'esters phosphoriques de structure analogue, notamment les composés dans lesquels le fragment ester phosphorique comprend un atome 35 d'azote d'ammonium quaternaire terminal, relié au groupe phosphate par l'intermédiaire de 1 atome de carbone ou plus, de préférence 2 à 6 atomes de carbone, à une suspension non aqueuse contenant l'une au moins d'une charge à basse densité et d'une argile organophile,

améliore notablement la stabilité physique des suspensions non aqueuses, même sous d'énergiques forces vibratoires, tout en réduisant la viscosité plastique de telle sorte que la suspension peut s'écouler facilement.

5 Si l'on répète l'Exemple ci-dessus, on obtient des résultats similaires en remplaçant les 4 % de Q-Cell 400 par 1 % de Expancel (microsphères de chlorure de polyvinylidène ; intervalle granulométrique, 10 à 100 micromètres ; dimension particulaire moyenne, 40 micromètres ; densité, 0,03). De même, on obtient des résultats similaires en remplaçant le surfactif non ionique par Plurafac RA20, Plurafac D25, Plurafac RA50, Dobanol 25-7 ou Neodol 23-6.5. On obtient des résultats similaires en répétant l'Exemple ci-dessus, sauf qu'à la place de Bentone 27, on utilise Bentone 28 (argile de type hectorite, modifiée par du chlorure de diméthyl-dioctadécylammonium).

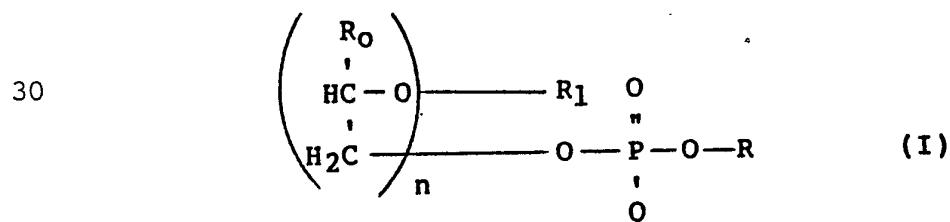
20 Si, dans la composition I, on réduit la quantité de lécithine à 0,3 % en poids, la viscosité plastique s'élève à 500 mPa.s, ce qui correspond à un produit pouvant encore être versé facilement.

REVENDICATIONS

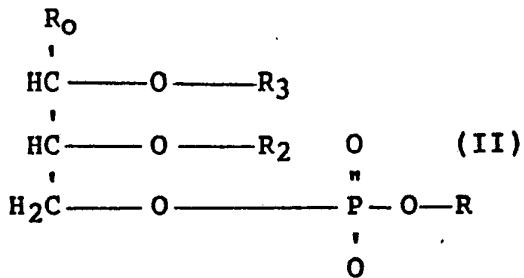
1. Composition liquide non aqueuse de traitement des tissus, caractérisée en ce qu'elle comprend (a) un liquide non aqueux comprenant un surfactif non ionique, (b) des particules solides d'additif fonctionnellement actif de blanchissage, en suspension dans le dit liquide non aqueux, l'un au moins de (c) et (d), à savoir (c) une charge à basse densité en une quantité suffisante pour rendre sensiblement égales la densité de la phase liquide continue et la densité de la phase de particules en suspension qui comprend la charge à basse densité et les particules solides fonctionnellement actives en suspension, pour inhiber ainsi le dépôt des particules en suspension lorsque la composition est au repos, et (d) une argile organophile en une quantité convenant pour inhiber la séparation des phases lorsque la composition est soumise à d'intenses forces vibratoires, et (e) de la lécithine ou un ester phosphorique de glycol, polyglycol, glycérol ou glycérol substitué, pour réduire la viscosité et stabiliser davantage les propriétés rhéologiques de la composition.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composant (e) est une lécithine.

3. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composant (e) est un ester phosphorique répondant à la formule (I) ou (II) :



5



dans lesquelles

R représente un groupe alkyle ou alcényle linéaire ou ramifié comptant 1 à 8 atomes de carbone et qui peut être substitué par un groupe amino de formule  $-\text{NR}_4\text{R}_5$  où  $\text{R}_4$  et  $\text{R}_5$  sont chacun indépendamment l'hydrogène ou un groupe alkyle de 1 à 4 atomes de carbone, ou par un atome d'azote quaternisé de formule  $-\text{NR}_4\text{R}_5\text{R}_6$  où  $\text{R}_4$  et  $\text{R}_5$  sont comme définis ci-dessus et  $\text{R}_6$  est l'hydrogène ou un groupe alkyle de 1 à 4 atomes de carbone ;

$\text{R}_0$  est l'hydrogène ou un groupe alkyle inférieur ou alcényle inférieur ;

$\text{R}_1$  est un résidu acyle d'un acide gras à longue chaîne ;

$\text{R}_2$  est l'hydrogène ou un résidu acyle d'un acide gras à longue chaîne ;

$\text{R}_3$  est l'hydrogène ou un résidu acyle d'un acide gras à longue chaîne ;

à la condition que  $\text{R}_2$  et  $\text{R}_3$  ne soient pas tous deux de l'hydrogène en même temps ; et

n est un nombre de 1 à 10.

4. Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce que le composant (c) y est présent.

5. Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce que le composant (d) y est présent.

6. Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce que les composants (c) et (d) sont tous deux présents.

7. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la quantité de composant (e) est suffisante pour réduire la viscosité plastique de la composition à une valeur située dans l'intervalle 5 d'environ 200 à environ 1000 mPa.s.

8. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la quantité de composant (e) est suffisante pour réduire la viscosité plastique de la composition à une valeur située dans l'intervalle 10 d'environ 300 à environ 600 mPa.s.

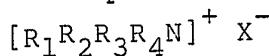
9. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que la charge à basse densité est constituée de microsphères creuses de verre ou de matière plastique, dont la densité se situe dans l'intervalle 15 d'environ 0,02 à 0,5.

10. Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce que la charge à basse densité consiste en microsphères de verre de borosilicate soluble dans l'eau.

11. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que l'argile organophile consiste en une argile gonflante du type smectite, modifiée par un composé azoté contenant au moins un groupe hydrocarboné à longue chaîne comptant environ 8 à environ 22 20 atomes de carbone.

12. Composition selon la revendication 7, caractérisée en ce que ledit composé azoté est un composé d'ammonium quaternaire.

13. Composition selon la revendication 12, caractérisée en ce que le composé d'ammonium quaternaire est un composé répondant à la formule :



35 dans laquelle  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$  sont chacun indépendamment l'hydrogène ou un groupe alkyle, alcényle, aryle, aralkyle ou alkaryle comptant 1 à 22 atomes de carbone,

deux au moins de  $R_1$  à  $R_4$  comptant 1 à environ 6 atomes de carbone et deux au plus de  $R_1$  à  $R_4$  comptant environ 8 à environ 22 atomes de carbone ; et X est un anion minéral ou organique.

5           14. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le liquide non aqueux constitue environ 30 % à environ 70 % en poids de la composition et les particules solides en suspension constituent environ 70 % à environ 30 % en poids de la composition.

10           15. Composition selon la revendication 14, caractérisée en ce que le liquide non aqueux constitue environ 40 % à 65 % en poids de la composition et les particules solides en suspension constituent environ 60 % à 35 % en poids de la composition.

15           16. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend, en poids :  
                  environ 30 à environ 50 % de surfactif non ionique du type alcool gras alcoxylé ;  
                  environ 0 à environ 20 % d'éther d'alkylène-glycol comme agent de réglage de la viscosité et antigélification ;  
                  environ 15 à environ 50 % de particules d'adjuvant de détergence ;

20           environ 0 à environ 50 % en tout d'un ou plusieurs additifs facultatifs pour détergent choisis parmi les suivants : enzymes, inhibiteurs d'enzymes, inhibiteurs de corrosion, suppresseurs de mousse, agents de mise en suspension des salissures, agents anti-jaunissement, colorants, parfums, agents d'avivage optique, agents azurants, modificateurs de pH, tampons de pH, agents de blanchiment, stabilisants d'agent de blanchiment et agents séquestrants ;  
                 environ 0,01 à environ 10 % de charge à basse densité en microsphères creuses, par rapport au poids de la composition avant l'addition de la charge ;

environ 0,2 à environ 0,7 % d'argile modifiée organophile ;

et

environ 0,1 à 3 % de lécithine ou d'un alkyl-  
amine-, alcénylamine-, alkylammonium- ou alcénylammonium-  
phosphate de glycol, polyglycol, glycérol ou glycérol  
substitué dont la molécule contient au moins un groupe  
ester d'acide carboxylique gras à longue chaîne.

17. Composition détergente liquide non aqueuse  
épaissie renforcée pour gros travaux de blanchissage,  
caractérisée en ce qu'elle comprend, en poids :

environ 3 à environ 40 % d'un surfactif non  
ionique liquide qui est un produit de condensation  
mixte d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène sur  
15 un alcool gras comptant environ 12 à environ 18 atomes  
de carbone ;

environ 25 à environ 40 % d'un sel adjuvant  
de détergence du type phosphate de métal alcalin ;

environ 5 à environ 12 % d'un solvant du type  
20 éther d'alkylène-glycol comme agent de réglage de la  
viscosité et antigélification ;

environ 2 à environ 20 % d'un agent de blan-  
chiment du type peroxyde ;

environ 0,1 à environ 8 % d'un activateur  
25 d'agent de blanchiment ;

jusqu'à environ 2 % d'enzymes ;

jusqu'à environ 10 % d'agents de mise en sus-  
pension des salissures, antiredéposition et anti-  
jaunissement ;

30 jusqu'à environ 5 % d'un agent séquestrant  
à fort pouvoir complexant ;

jusqu'à environ 2 % d'un ou plusieurs ingré-  
dients choisis parmi les colorants, les parfums et les  
agents d'avivage optique ;

35 les composants solides de ladite composition ayant une

dimension particulaire moyenne située dans l'intervalle d'environ 2 à 10 micromètres, pas plus d'environ 10 % des particules n'ayant une dimension particulaire supérieure à 10 micromètres ;

5 environ 0,05 à environ 6 % de particules de charge minérale ou organique ayant une densité d'environ 0,01 à 0,50 et un diamètre particulaire moyen d'environ 20 à 80 micromètres ;

10 environ 0,2 à environ 0,7 % d'une argile de type smectite modifiée organophile, dans laquelle environ 10 à 100 % de la capacité utile d'échange de bases de l'argile de type smectite ont été remplacés par un composé azoté organique cationique comportant au moins un groupe hydrocarboné à longue chaîne d'environ 8 à 15 environ 22 atomes de carbone ;

ladite composition, après l'addition desdites particules de charge, ayant une viscosité située dans l'intervalle d'environ 500 à 5000 mPa.s ; et

20 environ 0,1 à 3 % de lécithine, afin que la viscosité de la composition soit réduite à une valeur située dans l'intervalle d'environ 200 à 1000 mPa.s.

25 18. Composition selon la revendication 17, caractérisée en ce que les particules de charge sont constituées par des microsphères creuses en verre de borosilicate de sodium.

30 19. Procédé pour nettoyer des tissus salis, caractérisé en ce qu'il consiste à mettre les tissus salis en contact avec la composition liquide de traitement des tissus de la revendication 1, dans un bain aqueux de lavage.

20. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que la mise en contact est effectuée dans une machine automatique à laver le linge.

35 21. Procédé pour stabiliser une suspension d'une phase dispersée de particules solides finement

divisées dans une phase liquide non aqueuse contre le dépôt desdites particules solides dont les densités sont supérieures à la densité de la phase liquide, caractérisé en ce qu'il consiste à ajouter à la suspension desdites particules solides une charge finement divisée dont la densité est inférieure à la densité de la phase liquide, en une quantité telle que la densité des particules solides dispersées conjointement à ladite charge soit sensiblement égale à la densité de la phase liquide, une argile modifiée organophile en une quantité convenant pour donner une structure de réseau visco-élastique à la suspension en inhibant ainsi la séparation de la phase des particules solides en suspension ou des particules de charge, même lorsque la composition est soumise à une énergique vibration, et de la lécithine ou un alkylamine-, alcénylamine-, alkylammonium- ou alcénylammonium-phosphate d'un glycol, polyglycol, glycérol ou glycérol substitué dont la molécule contient au moins un groupe ester d'acide carboxylique gras à longue chaîne, de manière à réduire la viscosité plastique de la suspension et à stabiliser la structure de réseau visco-élastique de la suspension.