



CONFÉDÉRATION SUISSE

OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑪ CH 654 756 A5

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein

Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

⑤① Int. Cl. 4: B 01 F 17/52
C 11 D 3/12
C 11 D 3/37

// C 01 B 33/28

⑫ FASCICULE DU BREVET A5

⑮① Numéro de la demande: 5472/82

⑮② Date de dépôt: 15.09.1982

⑮③ Priorité(s): 16.09.1981 FR 81 17455

⑮④ Brevet délivré le: 14.03.1986

⑮⑤ Fascicule du brevet
publié le: 14.03.1986⑮⑦ Titulaire(s):
PCUK Produits Chimiques Ugine Kuhlmann,
Courbevoie (FR)⑮⑧ Inventeur(s):
Berger, Bernard, Lyon (FR)
Metzger, Jean, Pierre-Bénite (FR)⑮⑨ Mandataire:
Dr. A. R. Egli & Co., Patentanwälte, Zürich

⑮④ Suspensions stables de silico-aluminates de sodium.

⑮⑦ Suspensions aqueuses stables de silico-aluminate de sodium, caractérisées en ce qu'elles possèdent une viscosité comprise entre 0,100 et 5,000 Pa.s et comprennent, par rapport à la suspension, 40 à 50 % en poids de silico-aluminate de sodium anhydre, 0,4 à 2,5 % en poids d'un agent tensio-actif non ionique du type composé organique polymère macromoléculaire portant des groupes hydroxyles, 0,03 à 0,40 % en poids d'un oxyde de métal alcalin présent à l'état d'hydroxyde et 50 à 60 % en poids d'eau.

REVENDEICATIONS

1. Suspensions aqueuses stables de silicoaluminate de sodium, caractérisées en ce qu'elles possèdent une viscosité comprise entre 0,100 et 5,000 Pa.s et comprennent, par rapport à la suspension, 40 à 50 % en poids de silicoaluminate de sodium anhydre, 0,4 à 2,5 % en poids d'un agent tensio-actif non ionique du type composé organique polymère macromoléculaire portant des groupes hydroxyles, 0,03 à 0,40 % en poids d'un oxyde de métal alcalin, présent à l'état d'hydroxyde, et 50 à 60 % en poids d'eau.

2. Suspensions selon la revendication 1, caractérisées en ce qu'elles comprennent en outre un agent bactéricide.

3. Suspensions selon la revendication 1, caractérisées en ce qu'elles comprennent préférentiellement 43,5 à 47,5 % en poids de silicoaluminate anhydre et 0,10 à 0,30 % d'oxyde de métal alcalin présent à l'état d'hydroxyde.

4. Suspensions selon la revendication 1, dans lesquelles le silicoaluminate de sodium est une zéolithe A possédant un pouvoir séquestrant des ions calcium égal ou supérieur à 110 mg de calcium par gramme de zéolithe anhydre, les particules de cette zéolithe étant essentiellement des particules de 2 à 10 μ .

5. Suspensions selon la revendication 1, dans lesquelles l'oxyde de métal alcalin est l'oxyde de sodium.

6. Suspensions selon la revendication 1, dans lesquelles l'agent tensio-actif est un polyoxyde d'éthylène ou un polysaccharide cellulosique.

7. Suspensions selon la revendication 2, dans lesquelles l'agent bactéricide est le formaldéhyde.

La présente invention a pour objet des suspensions aqueuses de silicoaluminates de sodium, type zéolithe, stables aux trépidations et aux vibrations des transports.

Les silicoaluminates de sodium ont été préconisés pour la formulation de compositions détergentes utilisables, par exemple, comme produits lessiviels pour le linge.

L'intérêt des silicoaluminates de sodium dans les applications en détergence réside dans leur aptitude à séquestrer les ions calcium en solution. De ce fait, ils constituent des produits de remplacement du tripolyphosphate de sodium. Ils ont en effet l'avantage de ne pas engendrer, lors de leur rejet dans le milieu naturel, les phénomènes d'eutrophisation constatés dans les lacs ou les cours d'eau avec le tripolyphosphate.

Les suspensions aqueuses de silicoaluminates de sodium de type zéolithe conviennent également pour la préparation de compositions de couchage pour matériaux cellulosiques.

Parmi les silicoaluminates de sodium, le plus favorable est la zéolithe A de formule globale $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$. Elle est caractérisée par un système cristallin parfaitement défini (fiche N° 11 590 du JCPDS, International Centre Diffraction Data).

De nombreux procédés de fabrication de la zéolithe A ont été proposés; citons en particulier ceux des brevets français N°s 2398698 (77.23373) du 29 juillet 1977 et 2444005 (78.35344) du 15 décembre 1978.

Le produit industriel obtenu se présente sous la forme d'une poudre de granulométrie allant de 2 à 10 μ (pour 95 % des particules) et possédant un pouvoir séquestrant des ions calcium supérieur ou égal à 110 mg Ca par gramme de produit anhydre.

Cette poudre peut être directement incorporée dans les mélanges lessiviels mais, étant donné que ce genre de mélange se prépare généralement par atomisation d'une suspension aqueuse de l'ensemble des constituants, il est intéressant d'introduire la zéolithe A non pas à l'état de poudre sèche, mais sous la forme d'une suspension que l'on peut obtenir directement dans la fabrication de ladite zéolithe, après les opérations de filtration et lavage. On se dispense ainsi d'une opération de séchage.

Le brevet français N° 2287504 (75.30402 du 3 octobre 1975) a décrit la préparation de suspensions de zéolithe A et leur utilisation dans la préparation de produits de lavage et de nettoyage. De telles suspensions, dont la teneur en matières anhydres peut atteindre 42 % en poids, sont aptes à être pompées par des pompes industrielles de modèle courant; elles peuvent être stockées pendant des durées relativement longues sans présenter de phénomènes de décantation. Cependant, il a été constaté que ces suspensions, lorsqu'elles sont soumises à des régimes de trépidations et de vibrations comme il s'en produit en cours de transport (en particulier en citernes routières), ne présentent pas une stabilité suffisante pour éviter une décantation partielle des matières solides en suspension. D'où un bouçage des canalisations prévues pour les transvasements.

Or il a été trouvé, dans les services de la titulaire, qu'il était possible d'obtenir des suspensions ayant une teneur en matières anhydres s'élevant jusqu'à 50 % en poids, dont la stabilité est suffisamment améliorée pour éviter tout début de décantation gênant lors du transport. Par ailleurs, la viscosité de ces suspensions peut être ajustée dans un intervalle compris entre 0,100 et 5,000 Pa.s, préférentiellement entre 0,300 et 3,000 Pa.s, ce qui facilite le choix des pompes industrielles à utiliser lors des opérations de transfert.

Les suspensions selon l'invention sont constituées des éléments suivants:

- 40 à 50 % en poids de silicoaluminate de sodium anhydre, préférentiellement 43,5 à 47,5 % en poids;
- 0,4 à 2,5 % en poids d'un agent tensio-actif non ionique du type composé organique polymère macromoléculaire portant des groupes hydroxyles;
- 0,03 à 0,40 % en poids d'un oxyde de métal alcalin, de préférence 0,10 à 0,30 %, présent à l'état d'hydroxyde;
- 50 à 60 % d'eau;
- éventuellement, 20 à 200 parties par million en poids d'un agent bactéricide.

Le composé organique polymère macromoléculaire portant des groupes hydroxyles peut être un composé naturel et/ou synthétique comme les polyoxydes d'éthylène et les polysaccharides obtenus par traitement de la cellulose naturelle ou des amidons de céréales ou de pommes de terre; comme tel, on peut citer l'Amijel 12014 qui est un amidon natif du maïs fabriqué par la Société des produits du maïs («Les amidons en papeterie», S.P.M., 03.80).

L'agent bactéricide est destiné à éviter une dégradation par voie bactérienne de l'agent tensio-actif. On utilise avantageusement le formaldéhyde.

La préparation des suspensions selon l'invention est effectuée par mélange des constituants à la température ambiante sous agitation; les exemples suivants sont donnés à titre non limitatif.

Exemple 1

83,6 kg d'un gâteau de zéolithe A tel qu'obtenu industriellement après filtration et lavage et renfermant 78 % en poids de matières sèches et 0,20 % de Na_2O caustique (soit 0,25 % par rapport à la zéolithe cristallisée à 4,5 mol d'eau) sont mis en suspension dans 43 kg de solution à 5 % d'Amijel 12014. On obtient ainsi 126,6 kg de suspension renfermant:

- 51,5 % de zéolithe A, soit 40 % en matière anhydre
- 1,7 % d'Amijel 12014
- 0,13 % de Na_2O à l'état d'hydroxyde
- 46,7 % d'eau.

Cette suspension présente une viscosité Brookfield de 800 cPo. Au moyen d'une pompe industrielle de type courant, par exemple une pompe PCM fabriquée par la société Moyneau, cette suspension est transvasée dans une cuve cylindrique de 500 mm de diamètre, 1150 mm de hauteur et munie à sa partie inférieure d'une tubulure latérale de diamètre 50 mm.

Cette cuve est placée sur un camion et transportée sur une distance d'au moins 1000 km parcourus en un temps total (y compris les arrêts) d'environ 48 h.

Le transvasement s'effectue sans difficulté. D'autre part, on ne constate aucune décantation dans la cuve; la suspension a conservé toutes ses propriétés rhéologiques.

Exemple 2

70 kg de zéolithe A en poudre renfermant 0,19% de Na_2O caus-tique sont mis en suspension dans 46 kg de solution d'Amijel 12014 à 3,8%. On obtient ainsi une suspension renfermant:

60,1% de zéolithe A, soit 47,5% en matière anhydre

1,5% d'Amijel 12014

0,11% de Na_2O à l'état d'hydroxyde

38,29% d'eau

et présentant une viscosité de 0,620 Pa.s.

Cette suspension est soumise aux conditions de transvasement et de transport décrites à l'exemple 1. On constate que la suspension a conservé toutes ses propriétés rhéologiques.

Les compositions selon l'invention ont ainsi une bonne stabilité mécanique et une viscosité suffisamment faible pour pouvoir être transvasées sans difficultés spéciales.

Ces propriétés avantageuses résultent, ainsi qu'il a été constaté, d'un phénomène de synergie du couple agent tensio-actif/oxyde de métal alcalin à l'état d'hydroxyde. Le fait est mis en évidence par le tableau I.

Tableau I

Composition de la suspension (g)				Propriétés de la suspension	
Zéolithe A à 4,5 mol H_2O	Phase aqueuse			Viscosité Pa.s	Stabilité
	Amijel 12014	Na_2O	Eau		
0	1,37	0	43,63	0,024	
		0,10	43,53	0,400	
		0,17	43,46	0,350	
		0,34	43,29	0,270	
55	0	0,10	44,90	0,015	mauvaise
		0,17	44,83	0,027	mauvaise
		0,34	44,66	2,400	mauvaise
	1,37	0,10	43,53	0,760	bonne
		0,17	43,46	3,600	bonne
		0,34	43,29	6,400	bonne

Le tableau II permet de faire la comparaison entre des suspensions selon l'invention comprenant différents tensio-actifs (exemples 6, 7, 9-13), d'une part, et des suspensions dépourvues d'agent tensio-actif (exemples 3, 4, 5) ou dont les caractéristiques sont en dehors des limites de l'invention (exemple 8), d'autre part.

Tableau II

Ex.	Tensio-actif (% en poids)	Na_2O (% en poids)	Viscosité Brookfield (cPo)	Stabilité
3	0	0,10	15	mauvaise
4	0	0,17	27	mauvaise
5	0	0,35	2400	mauvaise
6	polyoxyde d'éthylène (Polyox WSR 301)	0,03	4500	bonne
	0,4			
7	hydroxypropyl-méthyl-cellulose (Méthocel K 15M)	0,11	3000	bonne
	0,4			
8	Amidon natif du maïs (Amijel 12014)	0,025	120	mauvaise
	0,35			
9	0,35	0,40	4000	bonne
10	1,10	0,10	450	bonne
11	1,10	0,17	3250	bonne
12	1,37	0,10	760	bonne
13	1,37	0,17	3600	bonne