

Brevet N° **86042**
 du 12 août 1985
 Titre délivré : **18 FEV. 1986**

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

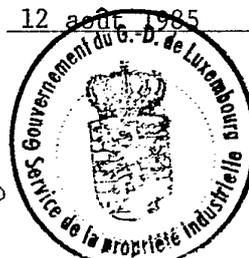
I. Requête

La société dite: COLGATE-PALMOLIVE COMPANY, 300 Park Avenue, New York, (1)
 N.Y. 10022, Etats-Unis d'Amérique,
 représentée par Monsieur A. Zewen, ing. conseil en propriété industrielle, (2)
 agissant en qualité de mandataire
 dépose(nt) ce douze août 1900 quatre-vingt-cinq (3)
 à 15⁰⁰ 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 : (4)
 "Détergent pour machine à laver la vaisselle automatique"
 2. la délégation de pouvoir, datée de New York le 18 juillet 1985
 3. la description en langue française de l'invention en deux exemplaires;
 4. 4 planches de dessin, en deux exemplaires;
 5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,
 le 12 août 1985
 déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :
 1) Kuo-Yann IAI, 9 Titus Lane, Plainsboro, New Jersey, E.U.A. (5)
 2) Christopher R. PROULX, 434 C Hamilton Street, Somerset, New Jersey, E.U.A.
 PISCATAWAY
 revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de (6)
 brevet déposée(s) en (7) aux Etats-Unis d'Amérique
 le 13 août 1984 sous le no. 640.483 (8)
 aux noms de s inventeurs, dont la demanderesse est l'ayant-droit. (9)
 élit(é lisent) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg
 4, place Winston-Churchill, B.P. 447, Luxembourg (10)
 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. (11)
 Le mandataire

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 :

à 15⁰⁰ heures



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

B. 76 238

Ajournement à 6 mois

LU 1903

M E M O I R E D E S C R I P T I F

déposé à l'appui d'une demande de

B R E V E T D ' I N V E N T I O N

au nom de la société dite:

COLGATE-PALMOLIVE COMPANY

pour:

"Détergent pour machine à laver la vaisselle
automatique"

C.I. Priorité de la demande de brevet américain

No 640.483 déposée le 13 août 1984 aux noms
de Kuo-Yann LAI et Christopher R. PROULX,
dont la demanderesse est l'ayant-droit.

Handwritten signature

Un aspect de la présente invention concerne un détergent aqueux thixotrope pour machine à laver la vaisselle automatique, comprenant une phase liquide qui est de l'eau contenant, en dissolution, des ions tripolyphosphate, silicate et métal alcalin et, en dispersion, un épaississant du type argile non gonflante (de préférence du type attapulгите) et une phase solide qui est principalement constituée de tri-
5 polyphosphate de sodium. La composition contient de préférence également un agent de blanchiment chloré (avantageusement de l'hypochlorite de sodium dissous) et un surfactif
10 anionique résistant à l'agent de blanchiment. Elle contient aussi de préférence un carbonate de métal alcalin. La demande de brevet des Etats-Unis 497 615 (=FR.83.11811) déposée le 24 Mai 1983 décrit certaines compositions de ce type.

15 On a maintenant découvert qu'on parvenait à des résultats grandement améliorés en incluant une proportion limitée d'un composé de potassium hydrosoluble, par exemple un sel de potassium (ou KOH) dans la composition pour obtenir un rapport en poids K:Na qui se situe dans l'intervalle d'environ
20 0,04 à 0,5, de préférence d'environ 0,07 à 0,4, par exemple environ 0,08 à environ 0,15. Le produit résultant est beaucoup plus stable en ce sens qu'il a moins tendance à épaissir défavorablement ou se séparer au vieillissement, par exemple à 38°C. De même, le remplacement d'une partie du
25 sel de sodium par le même poids du sel de potassium correspondant entraîne une diminution considérable de la viscosité (par exemple telle que mesurée à l'aide d'un viscosimètre Brookfield HATD à 25°C à 20 tr/min en utilisant une broche N°4), une plus grande stabilité vis-à-vis d'une séparation
30 au vieillissement (par exemple à la température ambiante), et une inhibition de la croissance de cristaux relativement grands au vieillissement. La diminution de la viscosité facilite la manipulation dans l'installation de production, la distribution en service, et aide le consommateur à détruire
35 la structure thixotrope du produit (en secouant le récipient dans lequel il est contenu), en sorte qu'il peut être versé facilement dans le² ou les compartiments à détergent d'une ma-

U. Zwick

chine automatique domestique pour le lavage de la vaisselle.

Dans la formulation du produit, on peut utiliser les proportions et les ingrédients indiqués dans la demande de brevet des Etats-Unis d'Amérique susmentionnée N° 497 615.

5 Dans cette demande, une série de plages de proportions est approximativement, en poids :

- (a) 8 à 35 % de tripolyphosphate de métal alcalin,
- (b) 2,5 à 20 % de silicate de sodium,
- (c) 0 à 9 % de carbonate de métal alcalin,
- 10 (d) 0,1 à 5 % d'une matière active du type détergent organique dispersible dans l'eau et stable vis-à-vis d'un agent de blanchiment chloré,
- (e) 0 à 5 % de dépresseur de mousse stable vis-à-vis d'un agent de blanchiment chloré,
- 15 (f) un composé de chlore comme agent de blanchiment, en une proportion pouvant fournir environ 0,2 à 4 % de chlore disponible, et
- (g) un épaississant thixotrope en une proportion suffisante pour conférer à la composition un indice de thixotropie d'environ 2,5 à 10.
- 20

De préférence, dans les compositions décrites ici, la proportion de tripolyphosphate de sodium est supérieure à 15 % (mieux encore dans l'intervalle d'environ 20 à 25 ou 30 %), la proportion de silicate de sodium est d'au moins environ 4 % (par exemple dans l'intervalle d'environ 5 à 10 ou 15 %), la proportion de carbonate de métal alcalin est d'environ 2 à 6 ou 7 %, la proportion d'agent de blanchiment chloré est telle qu'elle fournisse plus de 0,5 % de chlore disponible (par exemple environ 1 à 2 % de Cl disponible),

30 la proportion de matière détergente active est comprise dans l'intervalle de 0,1 à 0,5 %. Calculé en tant que SiO_2 , un intervalle préféré de proportions de silicate de sodium représente environ 3,5 à 7 % de SiO_2 dans la composition.

La proportion d'eau dans les compositions (mesurée à l'aide d'un analyseur d'humidité Cenco (dans lequel l'échantillon est chauffé par une lampe à infrarouge, jusqu'à

35

W. Zier

ce qu'il atteigne un poids constant), est de préférence comprise dans l'intervalle d'environ 40 à 50%, de préférence encore d'environ 43 à 48 %, par exemple environ 44 ou 46 %.

5 Les compositions décrites ici ont généralement un pH bien supérieur à 11 ou 12. Dans un type préféré de formulation, la composition, lorsqu'elle est diluée à l'eau jusqu'à une concentration de 0,75 %, présente un pH dans l'intervalle d'environ 10,7 à 11,3.

10 Les compositions décrites ici sont de préférence formulées de manière à présenter des viscosités (mesurées avec un viscosimètre Brookfield HATD à 25°C à 20 tr/min en utilisant une broche N°4) inférieures à environ 8000 mPa.s, et mieux encore dans l'intervalle d'environ 2000 ou 3000
15 à 7000 mPa.s, par exemple environ 4000 à 6000 mPa.s. La viscosité, et d'autres propriétés, peuvent être mesurées quelques jours (par exemple une semaine) après que la composition a été préparée ; une pratique avantageuse consiste à secouer l'échantillon avant de mesurer sa viscosité et de
20 laisser le viscosimètre fonctionner pendant environ 90 secondes avant d'effectuer la lecture.

Les compositions décrites ici ont des indices d'écoulement bien supérieurs à 20,0 Pa (200 dyne/cm²) et sont de préférence formulées pour présenter des indices d'écoulement
25 inférieurs à environ 110,0 Pa et supérieurs à environ 30,0 Pa, mieux encore inférieurs à environ 90,0 Pa, par exemple environ 40,0 à 60,0 Pa. L'indice d'écoulement est une indication du taux de cisaillement auquel la structure thixotrope s'effondre. Il est mesuré avec un viscosimètre rotatif
30 Haake RV 12 ou RV 100 en utilisant une broche MVIP à 25°C avec une vitesse de cisaillement qui croît linéairement en 5 minutes (après une période de repos de 5 minutes) de zéro à 20 secondes⁻¹. Dans le viscosimètre de Haake, une mince couche de la matière est cisailée entre un cylindre rotatif et la paroi cylindrique immédiatement adjacente du ré-
35 cipient l'entourant. Les figures 1-3 sont des graphiques obtenus avec un tel essai sur les produits des trois exem-

M. Zan

ples indiqués, les crêtes Y montrant les indices d'écoulement.

Un autre facteur mesuré avec le viscosimètre de Haake précité est le degré auquel la composition récupère sa structure thixotrope. Dans une technique de mesure après
 5 sa structure thixotrope. Dans une technique de mesure après la période de 5 minutes d'augmentation de la vitesse de cisaillement mentionnée ci-dessus, la rotation est décélérée jusqu'à zéro en 5 minutes, puis après une période de repos de 30 secondes, la rotation est encore accélérée pour faire croître la vitesse de cisaillement linéairement en minutes de zéro à 20 secondes⁻¹. Ceci donne un second indice d'écoulement, c'est-à-dire Y_r sur la figure 1. De préférence, ce second indice d'écoulement (récupéré) est d'au moins 20,0 Pa, par exemple 50 %, 75 % ou plus de l'indice d'écoulement mesuré initialement.
 10
 15

La figure 4 est une microphotographie (prise à l'échelle indiquée sur cette figure) de la composition de l'exemple 4.

Les exemples non limitatifs suivants sont donnés à titre d'illustration de la présente invention.
 20

Dans ces exemples, Attagel N° 50 est de l'argile d'attapulгите en poudre (provenant de Engelhard Minerals & Chemicals, dont la littérature commerciale indique que, telle que produite, elle contient environ 12 % en poids d'humidité libre, telle que mesurée par chauffage à 104°C, et présente une surface spécifique BET d'environ 210 m²/g calculée sur une base exempte d'humidité) ; Vert Graphol est un agent colorant ; LPKN 158 est un agent antimousse provenant de American Hoechst (Knapsack) comprenant un mélange à 2:1 d'esters mono- et dialkyliques en C₁₆-C₁₈ de l'acide phosphorique, le silicate de sodium a un rapport Na₂O:SiO₂ de 1:2,4 ; Dowfax 3B2 est une solution aqueuse à 45 % de monodécyl-/didécyl-diphényl oxyde disulfonates de Na, un surfactif anionique résistant aux agents de blanchiment ; STPP est le tripolyphosphate de sodium. Sauf spécification contraire, le STPP est ajouté sous la forme de la matière anhydre du commerce finement divisée dont la
 25
 30
 35

W. Zew

teneur en eau est d'environ 0,5 % ; dans cette matière, en général environ 4,5 à 6,5 % de la matière est présente sous forme du pyrophosphate. L'eau utilisée est de l'eau désionisée sauf spécification contraire.

5

EXEMPLE 1

On introduit les ingrédients suivants dans un récipient dans l'ordre indiqué ci-après tout en mélangeant à l'aide d'un agitateur de laboratoire classique du type à pales. Les températures et les durées de mélange aux divers stades sont également indiquées ci-après :

	Masse (g)	Température (°C)
Vert Graphol à 10 % (colorant)	5	
Eau à 54,4°C	1746	
15 LPKN 158 (antimousse)	8	
Dowfax 3B2 (surfactif)	40	
		52,2 (2 min)
Mélange à 9:1 de Attagel N°50 et 20 TiO ₂ comme pigment blanc	180	
		50,0 (1 min)
		48,9 (3 min)
Carbonate de sodium anhydre, K ₂ CO ₃	275 75	
		56,7 (1 min)
25 STPP hexahydraté en poudre fine	750	
		56,6 (3 min)
		52,8 (1 min)
		51,7 (3 min)
		51,1 (5 min)
30 Solution aqueuse à 47,5 % de silicate de sodium préalablement mélangé avec une solution aqueuse à 50 % de NaOH	421 150	
		47,8 (3 min)
35 Solution aqueuse à 13 % de NaOCl	500	
		42,2 (3 min)

STPP hexahydraté en poudre fine	750	42,2 (1 min)
Total	5 000 g	41,7 (5 min)

La viscosité du mélange, mesurée comme indiqué ci-dessus, est d'environ 5 000 mPa.s après un vieillissement de 3 semaines à 38°C, et d'environ 4800 mPa.s après un vieillissement de 3 mois à 38°C.

Dans cet Exemple, le STPP hexahydraté a la répartition granulométrique approximative suivante :

<u>Reste sur un tamis à mailles de :</u>		
	<u>(mm)</u>	<u>(%)</u>
10	2,00	0
	0,42	0
	0,149	25,4
	0,074	31,5
15	0,044	16,5
<u>Traverse un tamis à mailles de</u>		
	<u>0,044 mm</u>	<u>25,9</u>

EXEMPLE 2

On prépare les formulations suivantes et on mesure leurs propriétés comme indiqué ci-après :

On mélange les ingrédients dans l'ordre suivant : eau, colorant, argile, la moitié du phosphate, l'antimousse, l'hypochlorite, le carbonate de sodium, le carbonate de potassium, NaOH, le silicate, la seconde moitié du phosphate, le surfactif.

	<u>Ingrédients</u>		<u>Proportions</u>		
	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>	
Argile (Attigel 50)	3,285	3,285	3,285	3,285	3,285
STPP	23,0	23,0	17,01	16,5	23,0
30 Tripolyphosphate de potassium	-	-	-	6,5	-
Pyrophosphate de potassium	-	-	5,99	-	0
Carbonate de sodium	5,0	-	5,0	5,0	2,5
Carbonate de potassium	-	5,0	-	-	2,5

	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>	
	9,375	9,375	9,375	9,375	9,375
	2,05	2,05	2,05	2,05	2,05
5	10,53	10,53	10,53	10,53	10,53
	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80
10	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16
	0,381	0,381	0,381	0,381	0,381

Propriétés

15	Temps d'écoulement capillaire (min)	8,2	12,1	10,9	11,4	11,2
	Viscosité (mPa.s) après vieillissement à 38°C					
	1 semaine	9080	3100	2900	5120	5400
20	2 semaines	9200	3480	2820	6340	5240
	3 semaines	9300	3600	3040	6700	6560

Le temps d'écoulement capillaire est un essai classique dans lequel un cercle d'un diamètre de 6,8 cm est tracé sur une feuille de 15 cm de diamètre de papier-filtre Whatman de dimension 41, un anneau en matière plastique (diamètre intérieur de 3,5 cm, diamètre extérieur de 4,2 cm, hauteur de 6,0 cm) est placé verticalement, concentriquement au cercle, sur le papier-filtre, et l'anneau est rempli avec la composition à tester. Le liquide provenant de la composition est ainsi absorbé sur le papier-filtre et s'étale lentement au cercle tracé. Le temps qui s'écoule jusqu'à ce que le liquide vienne au contact du cercle est mesuré en trois points prédéterminés et on calcule une valeur moyenne.

35

EXEMPLE 3

On prépare les formulations suivantes en mélangeant les ingrédients dans l'ordre indiqué. Les compositions sont

ensuite centrifugées à 275 g jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'augmentation du volume de la phase liquide séparée limpide (continue) et le liquide résultant est analysé :

	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>	
5	Eau désionisée	27,106	id	id	id
	Colorant	0,016	id	id	id
	Carbonate de sodium	6	4	2	0
	Carbonate de potassium	0	2	4	6
	STPP	21,106	id	id	id
10	Eau désionisée	14,184	id	id	id
	Attagel N°50	4,00	id	id	id
	TiO ₂	0,444	id	id	id
	Solution à 50 % de NaOH	2,5	id	id	id
	Solution à 47,5 % de silicate de sodium	13,684	id	id	id
15	Antimousse	0,16	id	id	id
	Solution à 13 % de NaOCl	10,0	id	id	id
	Solution à 45 % de surfactif	0,8	id	id	id
20		100,0			

Ainsi, les compositions sont identiques exception faite pour leurs rapports K:Na.

Propriétés du Produit

	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>	
25	Viscosité (mPa.s)				
	au bout de 1 jour à la température ambiante	8320	5520	4200	2120
	au bout de 3 semaines à la température ambiante	8550	6200	4500	2420
30	Après un vieillissement à 38°C pendant 7 semaines	9400	8000	5600	3400
	Densité	1,37	1,37	1,40	1,39

Propriétés du liquide
obtenu par centrifugation

	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>
5				
Viscosité à 25 °C par rapport à l'eau. à 1 mPa.s	4,4	4,4	4,8	6,3
% de silicate soluble (calculé à un rapport molaire Na ₂ O:SiO ₂ de 1:2,4)	7,5	7,3	7,3	7,1
10 % de carbonate (calculé en tant que Na ₂ CO ₃)	8,8	8,5	7,4	6,6
% de phosphate (calculé en tant que Na ₅ P ₃ O ₁₀)	1,7	2,5	3,7	6,1
Densité	1,257	1,262	1,276	1,30

15 Les viscosités du produit de cet Exemple sont mesurées avec un viscosimètre Brookfield RVT, broche N°5, à 26,7°C.

20 Les exemples 4 à 6 ci-après illustrent un procédé nouveau et utile pour la fabrication des produits décrits ci-dessus (contenant des quantités limitées de potassium). On peut également l'utiliser pour fabriquer d'autres produits du type indiqué dans la demande de brevet des États-Unis d'Amérique N°497 615 susmentionnée (par exemple dans lequel le composé de potassium est absent) ainsi que d'autres
25 des suspensions détergentes comprenant de fines particules de sels adjuvants de détergence minéraux hydrosolubles dispersés dans de l'eau contenant en dissolution le sel adjuvant de détergence, l'argile ou autre épaississant colloïdal, et le surfactif. Dans ces Exemples (dans lesquels les
30 particules du sel adjuvant de détergence contenu dans le produit sont constituées en grande partie de STPP (sodium triphosphate hydraté plus du carbonate de sodium hydraté), et se trouvent dans un mélange très visqueux (par exemple d'une viscosité de
35 20 000 à 60 000 mPa.s) d'une quantité limitée d'eau, d'une solution saturée hautement alcaline de sels adjuvants de détergence et, comme constituant dominant, de particules non dissoutes de sel adjuvant de détergence hydrosoluble.

1/11.2

Ce mélange visqueux est soumis à un broyage des particules non dissoutes à l'aide d'un appareil de dispersion à grande vitesse après quoi les particules solides de l'épaississant argileux sont ajoutées et l'argile est désagglomérée mécaniquement; ensuite, le reste des ingrédients de la formule (par exemple les autres liquides ou matières qui se dissolvent ou se dispersent facilement dans la phase liquide à forte teneur en électrolyte) peuvent y être mélangés. Le mélange peut ensuite être soumis à une autre action mécanique de cisaillement poussé pour désagglomérer encore l'argile. On a constaté qu'avec ce procédé, la dispersion préalable de l'argile dans un milieu aqueux n'est pas nécessaire. Les particules solides d'argile se dispersent facilement même si le milieu est fortement alcalin. Le broyage des particules de sel adjuvant de détergence non dissous s'effectue beaucoup plus efficacement et rapidement en l'absence quasi-totale de l'argile.

Dans le procédé illustré les exemples 4 à 6, le sel adjuvant de détergence qui constitue la partie dominante des particules non dissoutes est de préférence ajouté à une solution aqueuse qui contient déjà une telle concentration d'autres sels adjuvants de détergence dissous que cette addition a pour résultat que le sel adjuvant de détergence est rejeté de la solution (par exemple par un effet d'ions communs) et ainsi recristallise sous forme de cristaux minuscules.

Une autre particularité importante du procédé de mélange illustré dans les exemples 4-6 est le fait qu'il permet de fabriquer des lots répétés ayant des propriétés reproductibles en utilisant tout le "talon" du lot préalablement formé comme ingrédient de chaque lot successif.

Comme indiqué précédemment, l'utilisation du procédé illustré dans les exemples 4 à 6 n'est pas limitée à la fabrication de compositions contenant des sels de potassium. Bien qu'il ait jusqu'ici trouvé sa plus grande utilité dans la fabrication de formulations dans lesquelles l'ar-

gile est de l'attapulgite, il peut également être utilisé pour des compositions dans lesquelles la totalité ou une partie de l'argile est du type gonflant, par exemple une argile du type smectite telle que la bentonite (par exemple
5 Gelwhite GP) ou l'hectorite.

EXEMPLE 4

Dans 32,0 parties d'eau désionisée mélangée avec une petite quantité d'un pigment (c'est-à-dire 0,028 partie de vert Graphol, une pâte aqueuse contenant 28 % de pigment),
10 on dissout complètement 2,0 parties de K_2CO_3 (dont la solubilité dans l'eau est de plus de 100 parties pour 100 parties d'eau même à 0°C) et 5,0 parties de carbonate de sodium granulaire (dont la solubilité dans l'eau est d'environ 45 parties pour 100 à 35°C). La solution a une température
15 d'environ 32,2°C . On ajoute ensuite 23,116 parties de STPP en poudre contenant environ 0,5 % d'eau d'hydratation, tout en continuant à soumettre le mélange à l'action d'un appareil de dispersion à grande vitesse. La quantité de STPP est bien supérieure à celle qui est soluble dans la quantité d'eau
20 présente ; sa solubilité dans l'eau est d'environ 20 g pour 100 ml à 25°C . Dans cet exemple, le STPP est un produit de Olin Corp. ayant une teneur en phase I d'environ 50 %, une teneur en sulfate de sodium d'environ 2 %, et une très petite dimension particulière ; c'est un mélange de STPP
25 anhydre en poudre fabriqué par le "procédé humide" connu et de STPP en poudre hexahydraté. Lorsqu'on ajoute le STPP à la solution, il s'hydrate rapidement en formant des grumeaux cristallins durs comprenant du STPP hexahydraté. (On remarquera que 23 parties de STPP peuvent, par formation
30 de l'hexahydrate, absorber jusqu'à environ 7 parties d'eau). Le mélange est tout d'abord une suspension diluée de STPP non dissous dans un liquide qui est une solution sursaturée. La température s'élève en raison de la réaction d'hydratation, en atteignant un maximum d'environ 60°C. En environ
35 3 à 4 minutes, le mélange devient beaucoup plus visqueux ; sa viscosité s'élève à plus de 20 000 mPa.s (par

exemple environ 40 000-50 000 mPa.s, telle que mesurée à la température de la suspension, par exemple avec un viscosimètre Brookfield RVT, broche N° 6, à 10 tr/min). On pense que pendant le procédé, le carbonate de sodium se sépare de la phase de solution par cristallisation (sous la forme de très fins cristaux) en raison de l'effet d'ions communs (du sodium du STPP). Lorsque le mélange est devenu visqueux, l'appareil de dispersion à grande vitesse agit de manière à broyer les particules (par exemple de STPP hydraté) à une dimension de fines particules ; l'action de broyage est indiquée d'une part par la consommation accrue d'énergie de l'appareil de dispersion et d'autre part par une élévation supplémentaire de température (par exemple qu'à 65,6°C , ce qui provoque une dissolution accrue des sels adjuvants de détergence ; ceux-ci, à leur tour, recristallisent sous forme de fins cristaux par refroidissement). Ce broyage est poursuivi pendant environ 5 minutes après l'épaississement initial de la suspension ; pendant le broyage, les grumeaux visibles de matière disparaissent et la dimension particulaire des particules non dissoutes est réduite en sorte que l'on suppose que la quasi-totalité des particules ont des diamètres inférieurs à 40 micromètres. Ensuite, on ajoute encore 9,367 parties d'eau, en abaissant la viscosité à moins de 10 000 mPa.s (par exemple au voisinage de 5 000 mPa.s, mesurée comme indiqué ci-dessus), après quoi on ajoute 3,3 parties de Attagel N° 50 et 0,732 partie de TiO₂ blanc (anatase) comme pigment au mélange hautement alcalin (dont le pH est bien supérieur à 9, par exemple de 10,5) cependant que le mélange est soumis en continu à l'action de l'appareil de dispersion à grande vitesse, qui disperse (désagglomère) l'argile dans une grande mesure, en sorte que le mélange épais devient homogène et d'aspect lisse. On ajoute ensuite 2,70 parties de solution aqueuse à 50 % de NaOH, 0,16 partie d'antimousse (Knapsack LPKN 158), 10,53 parties de solution aqueuse à 47,5 % de silicate de sodium (dont le rapport Na₂O:SiO₂ est de 1:2,4), 10,0 parties d'une solution aqueuse à 12 % d'hypochlorite

de sodium et 0,8 partie d'une solution aqueuse à 45 % d'un surfactif anonique résistant à l'agent de blanchiment (Dow-fax 3B2) ; ces additions peuvent être effectuées dans toutes conditions de mélange souhaitées, par exemple par une
5 simple agitation (bien qu'il puisse être commode de poursuivre l'action de dispersion à fort cisaillement pour un tel mélange). Le mélange est ensuite soumis à une action de broyage, par exemple en le faisant passer à travers un
10 broyeur en continu tel que "Dispax Reactor" de Tekmar qui fonctionne à une vitesse de pointe de 22 mètres par seconde) qui soumet le mélange à un taux élevé de cisaillement pendant un temps relativement court (par exemple la "durée de séjour" dans le broyeur peut n'être que de deux secondes ou moins). Ceci a pour principal effet de désagglomérer davantage les particules d'argile, comme l'indique une nette
15 augmentation de l'indice d'écoulement, par exemple en élevant l'indice d'écoulement du mélange d'environ 33 %.

Le mélange résultant est thixotrope. On pense que la dimension particulaire des particules solides dispersées
20 qu'il contient est si faible que 80 % environ en poids, ou plus, ont des dimensions particulières inférieures à 10 micromètres. Le mélange est à une température voisine de 49-54,5°C (à cette température, sa viscosité est supérieure qu'à, par exemple, 21,1°C). Il s'égoutte du récipient de
25 mélange (par exemple d'une vanne inférieure lorsque le récipient a un fond conique, ou d'une vanne latérale inférieure d'un récipient de mélange à fond sensiblement plat). Environ 10 % du mélange restent comme "talon" dans le récipient ; en raison de ses caractéristiques d'écoulement, il
30 est difficile d'enlever la totalité de la composition du récipient.

Le mode opératoire décrit ci-dessus est ensuite répété dans sa totalité de nombreuses fois dans le même récipient de mélange sans pouvoir retirer le talon.

35 L'appareil de dispersion à grande vitesse peut comprendre une plaque horizontale circulaire comportant des

dents circonférentielles alternant vers le haut et vers le bas, laquelle plaque est montée (sur un arbre vertical dirigé vers le bas) de manière à tourner assez rapidement pour que la vitesse circonférentielle (des dents) soit supérieure à environ 22,86 m/s (par exemple de 24,5 m/s).
5 Pour un fonctionnement à l'échelle du laboratoire, un appareil de dispersion à grande vitesse de Cowles convient ; pour une opération à une plus grande échelle, on peut utiliser un appareil de dispersion à grande vitesse de Myers,
10 modèle 800. Ces appareils de dispersion à grande vitesse réduisent les particules par broyage, par impact, par la plaque dentée et par l'effort de cisaillement laminaire exercé sur le mélange. Le cisaillement engendre de la chaleur dans la charge, en plus de la chaleur engendrée par
15 la dissolution, l'hydratation, etc. A la température relativement élevée résultante, les ingrédients sont plus solubles et, après cristallisation au refroidissement, donnent des particules relativement petites qui ne se dissolvent que lentement, sinon pas du tout. L'appareil de dispersion à grande vitesse provoque un "roulage" du mélange,
20 c'est-à-dire que le trajet du mouvement du mélange est descendant au centre du récipient, vers l'extérieur le long de la plaque rotative, vers le haut le long des parois latérales du récipient, et vers l'intérieur à la surface supérieure du mélange. Au cours de ce mouvement, une désaération souhaitable se produit, c'est-à-dire que l'air (qui est toujours introduit lorsque les poudres sont ajoutées) quitte le mélange pendant son trajet vers l'intérieur.

Apparemment, après le traitement de la composition
30 décrit ci-dessus, une croissance de cristaux apparaît en donnant de nombreux cristaux de dimensions plus grande et relativement uniformes (comme indiqué par les microphotographies). Ainsi, la figure 4 indique la présence de cristaux d'un diamètre de l'ordre de 80 micromètres. Ces cristaux semblent contenir du polyphosphate mais n'ont cependant pas été entièrement identifiés.
35

EXEMPLE 5

On répète l'exemple 4 à la différence que la poudre de STPP est un STPP anhydre de Monsanto fabriqué par le "procédé à sec" connu et comprend STPP anhydre humidifié dans la mesure où sa teneur en eau d'hydratation est de 0,5 % (ou légèrement plus, par exemple 1,5 %). Sa teneur en phase I est d'environ 20 %. Ce STPP est également utilisé dans l'Exemple 3.

EXEMPLE 6

On répète l'exemple 4 à la différence que la proportion initiale d'eau est de 28,0 parties, la seconde proportion d'eau est de 13,637 partie, et avant l'addition de l'argile d'attapulгите, on ajoute 1,11 parties de solution aqueuse à 45 % de polyacrylate de sodium (Acrysol LMW-45N, ayant un poids moléculaire d'environ 4500). La quantité de K_2CO_3 ici est de 3 parties et la quantité de Na_2CO_3 est de 4 parties.

On a constaté que les produits des Exemples 4 à 6 avaient les caractéristiques suivantes :

	<u>Exemple</u>		
	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
Viscosité (mPa.s)	4000	6000	4400
Indice d'écoulement (Pa)	45	60	45
Temps d'écoulement capillaire (min)	8,2	5,6	6,1
Séparation par centrifugation (%)	16	26,3	12
Indice de thixotropie	5	4,3	4,1

La "séparation par centrifugation" est mesurée par centrifugation à 275 g comme décrit dans l'exemple 3, ci-dessus, et en mesurant le volume de la phase liquide transparente par rapport au volume total.

L' "indice de thixotropie" est le rapport de la viscosité à 30 tr/min à celui à 3 tr/min, mesuré à la température ambiante avec un viscosimètre Brookfield HADT, broche N°4, comme décrit dans ladite demande de brevet N°

111.2

497 615.

Dans l'exemple 6, un polymère soluble résistant aux agents de blanchiment chlorés est présent. On a constaté que la présence du polymère améliorait la résistance à la séparation du produit au repos ou par centrifugation, sans conférer d'augmentation proportionnellement plus grande de la viscosité du produit. On remarquera que le polymère est présent ici dans une solution d'électrolyte très fortement concentrée (saturée). On constate également que la présence du polymère aboutit à une meilleure protection de la couche de glaçure de la vaisselle (porcelaine fine). En fait, jusqu'à présent, ces effets ont été observés avec des sels d'acide polyacrylique, qui se sont montrés entièrement compatibles avec les agents de blanchiment chlorés et avec l'argile de ce système ; par exemple la teneur en chlore actif est maintenue, de même que la viscosité. On peut utiliser des polymères de poids moléculaires différents ; par exemple, le polymère peut avoir un poids moléculaire inférieur à 10 000, ou un poids moléculaire de 100 000 ou plus. Des intervalles préférés de poids moléculaires sont d'environ 1000 à 500 000. Des poids moléculaires d'environ 1000 à 50 000 sont particulièrement à remarquer pour obtenir une moindre formation de pellicule sur le verre. Les proportions de polymère peuvent être de 0,01 à 3 %, les proportions inférieures étant plus appropriées pour les polymères de haut poids moléculaire (par exemple 0,06 % pour un polymère de poids moléculaire de 300 000). On peut utiliser d'autres polymères résistant aux agents de blanchiment, par exemple Tanco 1 731 qui est un sel de sodium d'un acide carboxylique polymère ayant un poids moléculaire d'environ 15 000.

Dans la présente demande, toutes les proportions sont exprimées en poids sauf indication contraire. Dans les exemples, on utilise la pression atmosphérique, sauf spécification contraire.

Il va de soi que l'invention n'est pas limitée aux

11/20

formes de réalisation décrites et qu'elle est susceptible de diverses variantes sans sortir de son cadre.

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

- 5 1 - Composition aqueuse thixotrope pour machine automatique de lavage de la vaisselle, caractérisée en ce qu'elle comprend une phase liquide qui est de l'eau contenant du tripolyphosphate de métal alcalin, un épaississant du type argile, un composé de blanchiment du type chlore et environ 0,01 % à environ 3 % d'acide carboxylique polymère hydrosoluble.
- 10 2 - Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'acide est un acrylate.
- 3 - Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que l'acrylate est un polyacrylate de sodium ayant un poids moléculaire d'environ 1000 à 500 000.
- 15 4 - Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce que le polyacrylate a un poids moléculaire de 1000 à 50 000.
- 5 - Composition selon la revendication 4, caractérisée par la présence d'un carbonate.
- 20 6 - Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que le carbonate comprend le carbonate de potassium.
- 7 - Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce qu'elle contient du tripolyphosphate de potassium.
- 25 8 - Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce qu'elle comprend du pyrophosphate de potassium.
- 9 - Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que l'argile est une argile non gonflante.
- 30 10 - Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce que l'argile est l'attapulгите.

11-6

Société dite : COLGATE-PALMOLIVE COMPANY

DETERGENT POUR MACHINE A LAYER LA VAISSELLE AUTOMATIQUE

ABREGE DU CONTENU TECHNIQUE DE L'INVENTION

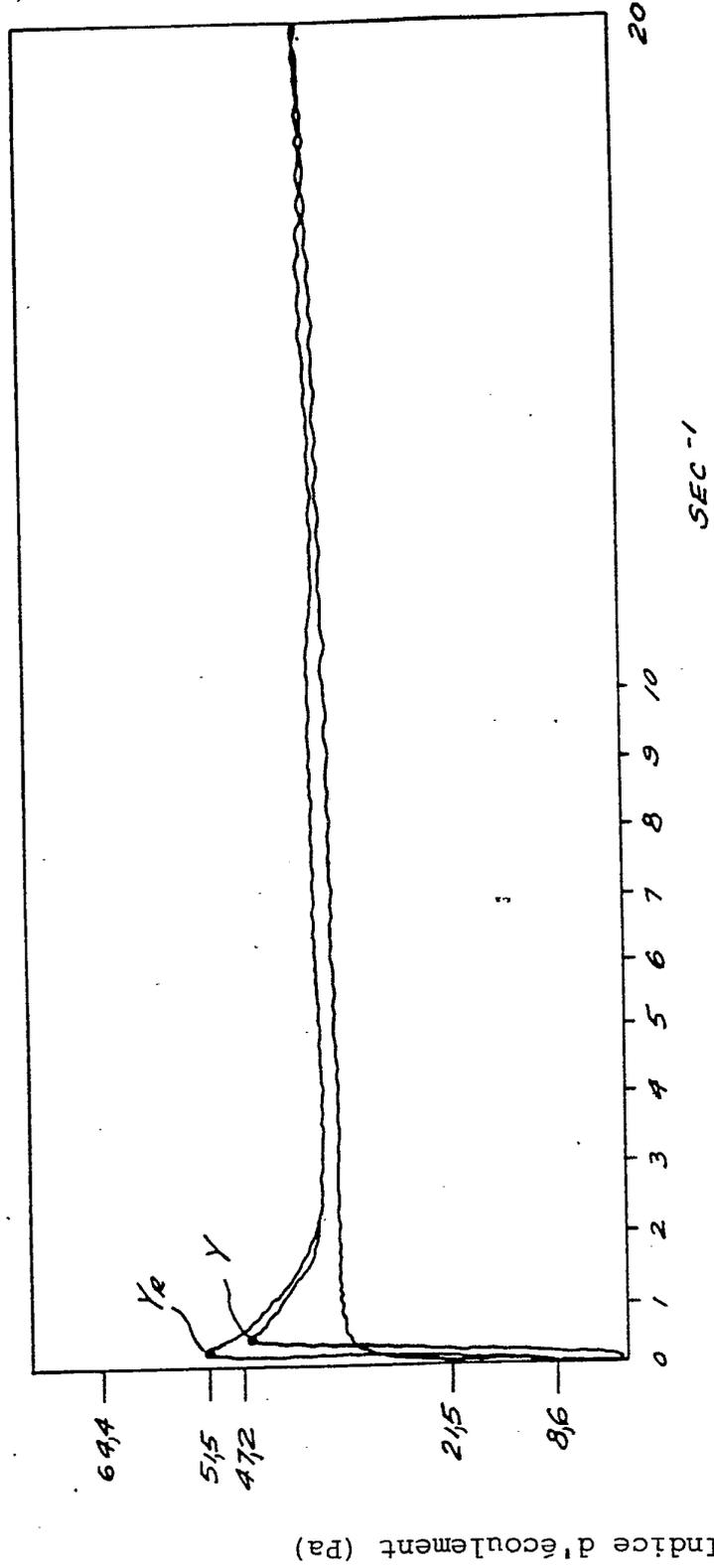
L'invention concerne un détergent pour machine automatique à laver la vaisselle.

Le détergent, qui est un détergent aqueux thixotrope, comprend du tripolyphosphate de métal alcalin, un épaississant du type argile dispersé, un composé de blanchiment du type chloré et un polyacrylate hydrosoluble. Un polyacrylate particulièrement préféré est le polyacrylate de sodium ayant un poids moléculaire d'environ 1000 à 500 000. Les polymères de bas poids moléculaire forment moins de pellicule sur le verre.

Détergents pour machines à laver la vaisselle.

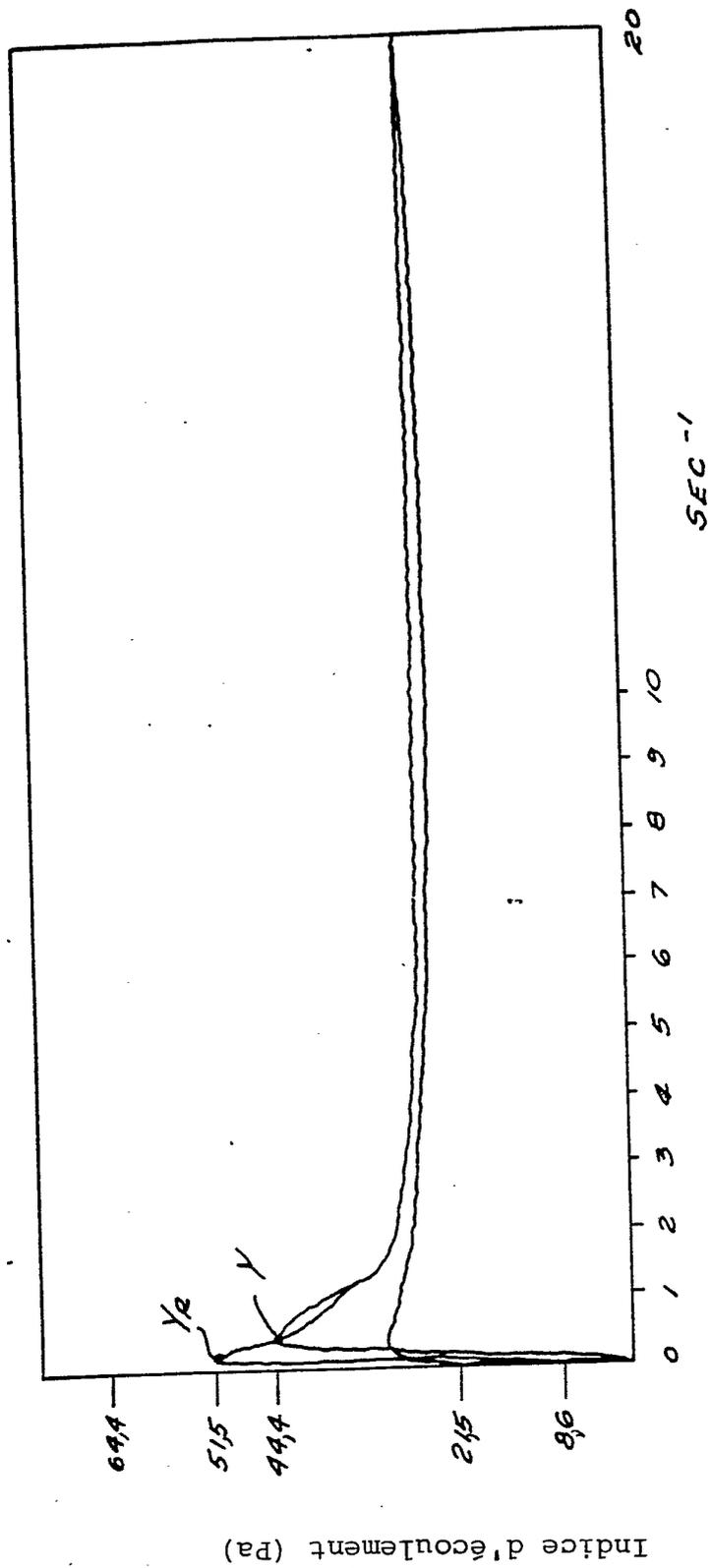
H. Zev

FIG.1
Exemple 4



M. 20

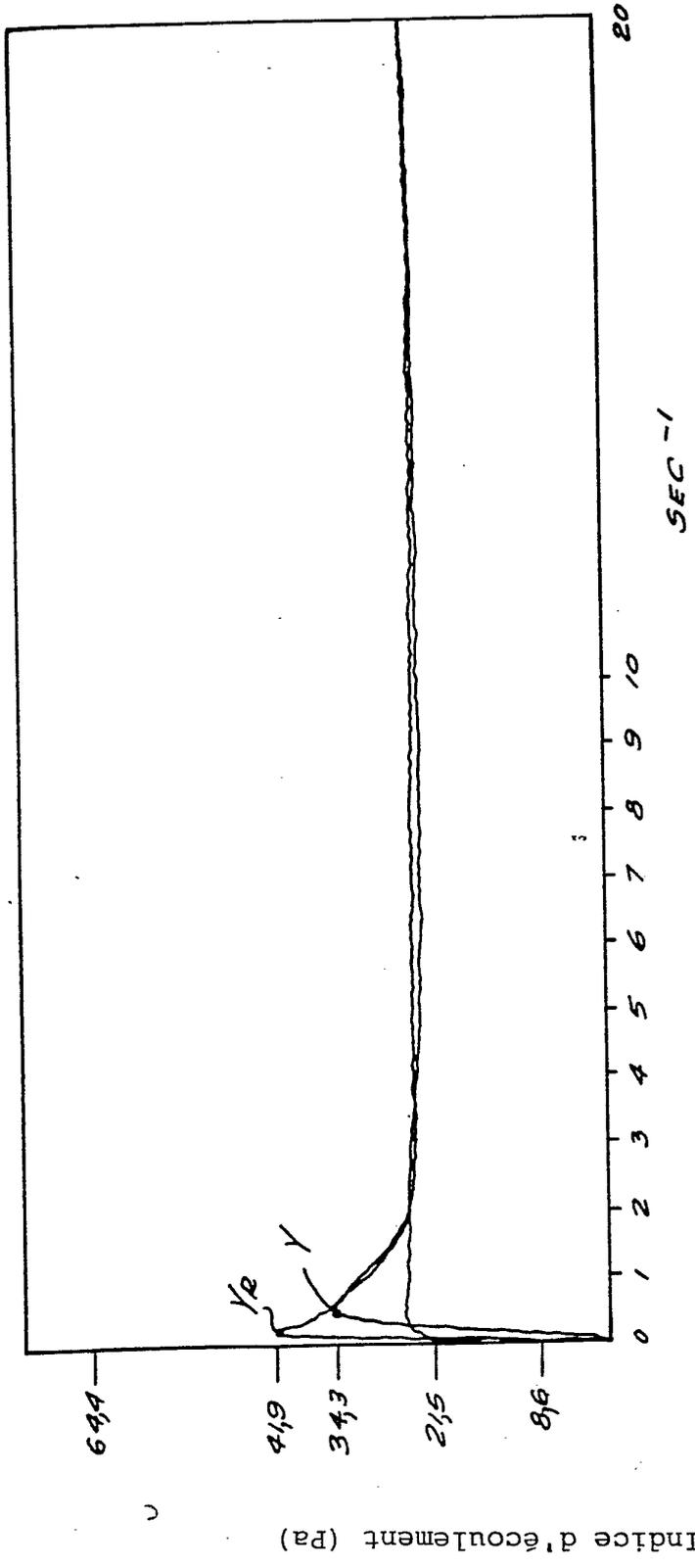
FIG.2
Exemple 5



11/2/20

FIG. 3.

Exemple 6



W. Lee

→ | ← 12,7mm = 100 micromètres

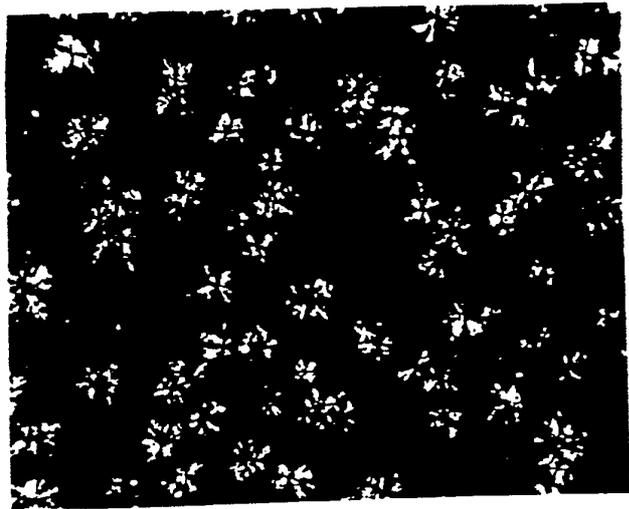


FIG.4