

Brevet N° **87 134**
 du 12 février 1988
 Titre délivré **20 SEP. 1988**

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG



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

12.8.88
 y. 6m.

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

La société dite: COLGATE-PALMOLIVE COMPANY, 300 Park Avenue,
 NEW YORK, N.Y. 10022 (Etats Unis d'Amérique), représentée
 par Monsieur Jacques de Muyser agissant en qualité de
 mandataire

dépose(nt) ce douze février 1988 quatre-vingt huit

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 liquides thixotropes aqueuses stabilisées
 et leurs procédés d'utilisation pour le lavage automatique
 de la vaisselle."

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 11 février 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):

- Julien DRAPIER, rue de Tavier, 192, B-4100 SERAING (Belgique)
 - Daniel VAN DE GAER, Place E. Vinck 2/1, B-4110 FLEMALLE
 (Belgique)
 - Chantal GALLANT, Allée de la Belle Fleur, 19, B-4521 CHERATTE
 (Belgique)

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de
 brevet déposée(s) en (8) aux Etats Unis d'Amérique

le (9) 12 février 1987

sous le N° (10) 013.996

au nom de (11) s inventeurs

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

35 boulevard Royal à Luxembourg

solicite(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.

Le déposant / 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: 12 février 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 No 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 (suivre)". 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 complété. le cas échéant, par l'indication de l'office récepteur CBE/PCT - (11) nom du titulaire du premier dépôt - (12) adresse du demandeur - (13) adresse du mandataire - (14) adresse du service de la propriété intellectuelle.

Brevet N°

87 134

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG

du 12 février 1988

Titre délivré



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

12.8.88

aj. 6m.

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

La société dite: COLGATE-PALMOLIVE COMPANY, 300 Park Avenue,
NEW YORK, N.Y. 10022 (Etats Unis d'Amérique), représentée
par Monsieur Jacques de Muyser agissant en qualité de
mandataire

dépose(nt) ce douze février 1988 quatre-vingt huit

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 liquides thixotropes aqueuses stabilisées

et leurs procédés d'utilisation pour le lavage automatique
de la vaisselle."

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 11 février 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):

- Julien DRAPIER, rue de Tavier, 192, B-4100 SERAING (Belgique)

- Daniel VAN DE GAER, Place E. Vinck 2/1, B-4110 FLEMALLE
(Belgique)

- Chantal GALLANT, Allée de la Belle Fleur, 19, B-4521 CHERATTE
(Belgique)

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de
brevet déposée(s) en (8) aux Etats Unis d'Amérique

le (9) 12 février 1987

sous le N° (10) 013.996

au nom de (11) s inventeurs

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

35 boulevard Royal à Luxembourg

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.

Le déposant / 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: 12 février 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 No 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 complété, le cas échéant, par l'indication de l'office récepteur CBE/PCT - (11) nom du titulaire du premier dépôt - (12) adresse du demandeur - (13) adresse du demandeur - (14) adresse du demandeur

C11D

REVENDICATION DE LA PRIORITE

de la demande de brevet / du modèle d'utilité

~~EX~~ AUX ETATS UNIS D'AMERIQUE

Du 12 FEVRIER 1987 (No. 013.996)

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 liquides thixotropes aqueuses
stabilisées et leurs procédés d'utilisation
pour le lavage automatique de la vaisselle."

05 COMPOSITIONS LIQUIDES THIXOTROPES
 AQUEUSES STABILISEES ET LEURS
 PROCEDES D'UTILISATION POUR LE
 LAVAGE AUTOMATIQUE DE LA VAISSELLE.

10

 La présente invention concerne une suspen-
sion aqueuse d'argile thixotrope dont la stabilité phy-
sique est améliorée. Plus particulièrement, l'invention
concerne l'emploi de polyphosphates de potassium et de
15 sels métalliques d'acides gras à longue chaîne comme
agents de stabilisation physique pour des suspensions
aqueuses d'argiles thixotropes.

 L'addition de petites quantités efficaces
de polyphosphates de potassium et de petites quantités
20 efficaces de sels de métaux polyvalents d'acides gras
à longue chaîne améliore la stabilité physique et la
stabilité contre les variations de propriétés rhéologi-
ques dans le temps de compositions détergentes à base
de suspensions aqueuses d'argile thixotrope. Les pro-
25 priétés thixotropes peuvent être conservées ou amélio-
rées en utilisant de plus faibles proportions, par
exemple de 0,25 à 0,50 %, d'épaississant thixotrope ar-
gileux qu'en l'absence des polyphosphates de potassium
stabilisants.

30 La présente invention concerne, en particu-
lier, des compositions détergentes pour le lavage auto-
matique de la vaisselle qui sont douées de propriétés
thixotropes, d'une stabilité physique et chimique amé-
liorée et d'une stabilité améliorée contre les varia-
35 tions de propriétés rhéologiques dans le temps, dont

la viscosité apparente est accrue et qui sont facilement dispersable dans le milieu de lavage pour assurer un nettoyage efficace de la vaisselle, la verrerie, la porcelaine, etc.

05 Les produits détergents du commerce pour
lave-vaisselle ménagers fournis sous forme de poudre
présentent différents inconvénients, par exemple une
composition non uniforme ; de coûteuses opérations né-
cessaires à leur fabrication ; une tendance à l'agglomération pendant un entreposage en milieu très humide,
10 d'où résulte la formation de morceaux qui sont difficiles à disperser ; un état poussiéreux qui est une source d'irritation particulière pour les utilisateurs souffrant d'allergies ; et une tendance à s'agglomérer dans
15 le distributeur du lave-vaisselle.

Les activités récentes de recherche et de développement se sont concentrées sur la forme "gel" ou "thixotrope" de telles compositions, par exemple des produits nettoyants de récurage et des produits pour
20 lave-vaisselle qui se caractérisent par le fait qu'ils sont sous forme de pâtes thixotropes. La principale critique que l'on peut faire aux produits pour lave-vaisselle ainsi présentés est qu'ils ne sont pas assez visqueux pour rester "accrochés" dans la coupelle du
25 distributeur du lave-vaisselle. L'idéal serait que les compositions nettoyantes thixotropes soient très visqueuses au repos, aient une nature plastique selon Bingham et présentent des limites d'écoulement relativement élevées. Cependant, lorsqu'elles sont soumises à
30 des contraintes de cisaillement, par exemple en étant secouées dans un récipient ou exprimées par un orifice, elles devraient se fluidifier rapidement et, lorsque la contrainte de cisaillement cesse d'être appliquée, revenir rapidement à l'état de haute viscosité/plasticité
35 Bingham. La stabilité est également d'une importan-

ce primordiale, c'est-à-dire qu'il ne devrait y avoir aucun signe de séparation de phases ou de suintement après un long repos.

La demande de brevet français 86.082 87
05 déposée le 9 Juin 1986, par la Demanderesse porte sur des compositions détergentes pour le lavage automatique de la vaisselle à base de suspensions aqueuses d'argile thixotrope, contenant du stéarate d'aluminium
10 comme agent de stabilisation physique. Ces compositions présentent une amélioration de la stabilité physique et une amélioration de la stabilité contre une séparation de phases par rapport aux compositions à l'argile qui ne contiennent pas de stéarate d'aluminium. Les compositions de cette demande N° 86.082 87
15 ont cependant suscité dans certains cas quelque difficulté pour atteindre la stabilité contre les variations de propriétés rhéologiques dans le temps et avec d'importantes variations de température et il leur a généralement fallu des teneurs en argile relativement
20 élevées, telles que de 0,5 à 2,0 %.

Mis à part les améliorations décrites dans la demande susmentionnée N° 86.082 87, il s'est donc avéré très difficile d'obtenir des compositions sous forme de gel pour lave-vaisselle automatique possédant
25 les propriétés décrites ci-dessus, notamment en ce qui concerne les compositions à utiliser dans les lave-vaisselle ménagers. Pour un emploi efficace, il est généralement recommandé que la composition détergente pour lave-vaisselle automatique, désignée ci-après par
30 DLVA, contiennent :

- (1) du tripolyphosphate de sodium (NaTPP) pour adoucir l'eau ou retenir les minéraux de l'eau dure et pour émulsionner et/ou peptiser les salissures ;
- (2) du silicate de sodium pour apporter l'alcalinité nécessaire à une action détergente efficace et
35

pour assurer la protection des motifs et vernis de la porcelaine fine ;

(3) du carbonate de sodium, généralement considéré comme facultatif, pour accroître l'alcalinité ;

05 (4) un agent libérant du chlore pour faciliter l'élimination des petites taches de saleté qui conduisent à la formation de taches d'eau ; et

(5) un agent antimousse/surfactif pour réduire la mousse et accroître ainsi l'efficacité de la machine tout en produisant l'action détergente requise.

10 Voir, par exemple, SDA Detergents in Depth, "Formulations Aspects of Machine Dishwashing", Thomas Oberle (1974). Les produits nettoyants dont la composition s'approche de ce qui vient d'être décrit sont pour la plupart des liquides ou des poudres. Il s'est avéré difficile de réunir ces ingrédients sous la forme d'un gel efficace pour l'emploi en machine ménagère.

15 En général, ces compositions ne contiennent pas d'agent de blanchiment du type hypochlorite, car celui-ci a tendance à réagir avec d'autres ingrédients chimiquement actifs, en particulier avec le surfactif.

20 Ainsi, le brevet des E. U. A. N° 4 115 308 décrit des pâtes thixotropes pour lave-vaisselle automatique qui contiennent un agent suspendant, par exemple la CMC,

25 des argiles synthétiques ou autres ; des sels minéraux, y compris des silicates, phosphates et polyphosphates ; une petite quantité de surfactif et un inhibiteur de mousse. Il n'est pas mentionné d'agent de blanchiment. Le brevet des E. U. A. N° 4 147 650

30 est quelque peu similaire, un agent de blanchiment chloré (hypochlorite) étant facultativement inclus, mais pas de surfactif organique ni d'inhibiteur de mousse. Le produit est en outre décrit comme une suspension détergente, apparemment dénuée de propriétés

35 thixotropes.

Le brevet E. U. A. N° 3 985 668 décrit des produits de récurage abrasifs ayant la consistance d'un gel, qui contiennent :

- (1) un agent suspendant, de préférence des argiles de types smectite et attapulgite ;
- (2) un abrasif, par exemple du sable siliceux ou de la perlite ; et
- (3) une charge constituée de polymères à faible densité, de perlite expansée ou autres, qui a une certaine flottabilité et exerce ainsi un effet stabilisant sur la composition, en plus du fait qu'elle sert d'agent de voluminosité et remplace ainsi de l'eau qui serait autrement disponible pour la formation indésirable d'une couche surnageant due à un suintement et à une déstabilisation des phases. Les ingrédients précédents sont les ingrédients essentiels. Des ingrédients facultatifs comprennent un agent de blanchiment du type hypochlorite, un surfactif stable vis-à-vis de l'agent de blanchiment et un tampon, par exemple des silicates, carbonates et monophosphates. Des adjuvants de détergence, tels que NaTPP, peuvent être inclus à titre d'autres ingrédients facultatifs pour apporter une fonction adjuvante que ne fournit pas le tampon ou compléter son action, la proportion d'un tel adjuvant de détergence ne dépassant pas 5 % de la composition totale, selon ce brevet. Le maintien des valeurs de pH désirées (supérieures à 10) est réalisé par les composants tampon/adjuvant de détergence. Il est dit que ces pH élevés réduisent au minimum la décomposition de l'agent de blanchiment au chlore et l'interaction indésirable entre le surfactif et l'agent de blanchiment, S'il en est présent, NaTPP est limité à 5 %, comme indiqué. Il n'est pas mentionné de suppresseur de mousse.

Dans les demandes de brevets du Royaume-Uni GB-2 116 199 A et GB-2 140 450 A au nom de la Demande-

resse, il est décrit des compositions DLVA liquides possédant les propriétés qui caractérisent avantageusement une structure thixotrope du type gel et contenant chacun des divers ingrédients nécessaires à une action détergente efficace avec un lave-vaisselle automatique. La composition détergente aqueuse, normalement à l'état de gel, pour lave-vaisselle automatique, douée de propriétés thixotropes, contient les ingrédients suivants sur base pondérale :

- 10 (a) 5 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 ;
- (d) 0,1 à 5 % de substance détersive organique,
- 15 dispersable dans l'eau et stable vis-à-vis de l'agent de blanchiment au chlore ;
- (e) 0 à 5 % d'inhibiteur de mousse stable vis-à-vis de l'agent de blanchiment au chlore ;
- (f) un agent de blanchiment au chlore en une
- 20 proportion apte à fournir environ 0,2 à 4 % de chlore actif ;
- (g) un agent épaississant de thixotropie en une proportion suffisante pour donner à la composition un indice de thixotropie d'environ 2,5 à 10 ;
- 25 (h) de l'hydroxyde de sodium, selon les besoins, pour ajuster le pH ; et
- (i) le complément d'eau.

Les compositions DLVA, ainsi formulées, sont peu moussantes, sont facilement solubles dans le milieu de lavage et sont le plus efficace aux valeurs de pH les plus propices aux meilleures performances de nettoyage, c'est-à-dire à pH 10,5-14,0. Ces compositions ont normalement une consistance de gel, c'est-à-dire qu'il s'agit de produits très visqueux ressemblant à de la gelée opaque, ayant la nature d'un plas-

tique de Bingham et présentant donc des limites d'écoulement relativement élevées. Dans ces conditions, la composition se fluidifie rapidement et se disperse facilement. Lorsque la force de cisaillement cesse d'être
05 appliquée, la composition fluide revient rapidement à un état de plasticité Bingham à forte viscosité, qui s'approche étroitement de sa consistance antérieure.

Le brevet des E. U. A. N° 4.511 487, décrit une pâte détergente à faible moussage pour lave-vaisselle. Le produit nettoyant thixotrope de ce brevet
10 présente une viscosité d'au moins 30 Pa.s à 20°C, comme déterminé au moyen d'un viscosimètre à rotation à une vitesse de broche de 5 tours par minute. La composition est à base d'un mélange de métasilicate de sodium hydraté finement divisé, d'un composé au chlore
15 actif et d'un agent épaississant qui est un silicate lamellaire du type hectorite. De petites quantités d'agents tensio-actifs non ioniques et de carbonates et/ou hydroxydes de métaux alcalins peuvent être utilisées.
20

En outre, la formation d'argiles organiques par l'interaction d'argiles (telles que la bentonite et l'hectorite) avec des composés organiques tels que des sels d'ammonium quaternaire, a été décrite (W. S.
25 Mardis, JAOCS, Vol. 61, N° 2, page 382 (1984)).

Bien que ces compositions DLVA liquides antérieurement décrites ne soient pas sujettes, ou soient sujettes à un moindre degré, aux insuffisances mentionnées ci-dessus, il s'est avéré que de nouvelles améliorations de la stabilité physique et de la stabilité
30 contre les variations de propriétés rhéologiques dans le temps sont souhaitables pour augmenter la durée de conservation du produit et favoriser ainsi son acceptation par le consommateur.

35 En même temps, il serait très avantageux

d'augmenter la stabilité physique et la stabilité contre les variations de propriétés rhéologiques dans le temps d'autres compositions liquides thixotropes à base d'argile, telles que des produits nettoyants de récurage, des pâtes dentaires, des savons "liquides", etc.

Par conséquent, un but de la présente invention est de fournir des additifs anti-sédimentation pour suspensions aqueuses d'argiles thixotropes.

10 Un autre but de l'invention est de fournir des compositions de DLVA liquides ayant des propriétés thixotropes ainsi qu'une meilleure stabilité physique et une meilleure stabilité contre les variations de propriétés rhéologiques dans le temps.

15 Un autre but encore de l'invention est de fournir des compositions de DLVA liquides thixotropes dont les teneurs en épaississant thixotrope sont réduites sans qu'en soient affectées défavorablement les viscosités généralement fortes aux taux élevés de cisaillement et les viscosités plus faibles aux bas taux de cisaillement qui sont caractéristiques des propriétés thixotropes désirées.

20 Un autre but encore de l'invention est d'améliorer la stabilité de compositions aqueuses à base d'argile thixotrope, notamment de pâtes ou de gels détergents liquides pour lave-vaisselle automatique, en incorporant dans la suspension aqueuse d'argile une proportion mineure de polyphosphates de potassium et une proportion mineure d'un sel métallique d'acide gras pour inhiber la sédimentation des particules en suspension et pour empêcher une séparation de phases.

30 Un autre but encore de l'invention est d'améliorer la stabilité contre les variations de propriétés rhéologiques dans le temps de compositions à base d'argile thixotrope, notamment de pâtes ou de gels dé-

35

tergents liquides pour lave-vaisselle automatiques, en incorporant dans la suspension aqueuse d'argile une petite proportion efficace de polyphosphates de potassium et une petite proportion efficace d'un sel métallique d'acide gras à titre d'agents stabilisants.

Ces buts, ainsi que d'autres, de l'invention se dégageront mieux de la description détaillée suivante de la présente invention et de ses formes de réalisation préférées et on les atteint en incorporant, en une proportion petite mais efficace, dans une composition liquide aqueuse normalement à l'état de gels, des agents de stabilisation physique qui sont des polyphosphates de potassium et un sel métallique d'acide gras à longue chaîne. Plus particulièrement, selon une forme de réalisation particulière et préférée de l'invention, il est fourni une composition détergente normalement à l'état de gel pour le lavage automatique de la vaisselle, dans laquelle sont incorporées une certaine quantité de polyphosphates de potassium et une certaine quantité d'un sel métallique d'un acide gras à longue chaîne, qui sont efficaces pour inhiber les variations de propriétés rhéologiques dans le temps et pour inhiber la sédimentation des particules en suspension, telles que les particules d'agent de thixotropie et de tripolyphosphate de sodium utilisé comme sel adjuvant de détergence.

Sous ces aspects particuliers, la présente invention fournit une composition détergente aqueuse, normalement à l'état de gel, douée de propriétés thixotropes, pour lave-vaisselle automatique, qui comprend, sur base pondérale :

- (a) 5 à 35 % de tripolyphosphate de sodium ;
- (b) 2,5 à 20 % de silicate de sodium ;
- (c) 0 à 9 % de carbonate de métal alcalin ;
- (d) 0,1 à 5 % de substance organique détersive,

dispersable dans l'eau, stable vis-à-vis de l'agent de blanchiment au chlore ;

(e) 0 à 5 % d'inhibiteur de mousse stable vis-à-vis de l'agent de blanchiment au chlore ;

05 (f) un agent de blanchiment au chlore en une proportion apte à fournir environ 0,2 à 4 % de chlore actif ;

(g) un épaississant thixotrope en une proportion suffisante pour donner à la composition un indice de
10 thixotropie d'environ 2,5 à 10 ; et

(h) 0 à 8 % d'hydroxyde de sodium ;

(i) des polyphosphates de potassium et un sel de métal polyvalent d'un acide gras à longue chaîne, en des proportions efficaces pour augmenter la stabilité
15 physique de la composition et la stabilité de la composition contre les variations de propriétés rhéologiques dans le temps ; et

(j) le complément d'eau.

En rapport également avec cet aspect particulier,
20 l'invention fournit un procédé pour nettoyer de la vaisselle dans un lave-vaisselle automatique avec un bain aqueux de lavage contenant une proportion efficace de la composition détergente liquide pour lave-vaisselle automatique (DLLVA) telle que décrite ci-dessus.
25 Sous cet aspect de l'invention, la composition DLLVA peut être facilement versée dans la coupelle distributrice du lave-vaisselle automatique et, en l'espace de quelques secondes seulement, elle s'épaissit rapidement pour revenir à son état normal pâteux ou
30 analogue à un gel.

En général, l'efficacité d'une composition DLLVA est directement liée à :

(a) les teneurs en chlore actif ;

(b) l'alcalinité ;

35 (c) la solubilité dans le milieu de lavage ; et

(d) l'inhibition de la mousse.

Il est préférable ici que le pH de la composition DLLVA soit d'au moins 9,5, de préférence encore d'environ 10,5 à 14,0, et au mieux d'environ 11,5 au moins. La présence de carbonate est également souvent nécessaire ici étant donné qu'il agit comme un tampon aidant à maintenir le pH désiré. Il faut cependant éviter un excès de carbonate, car il peut en résulter la formation de cristaux aciculaires de carbonate, ce qui altérerait la stabilité, la thixotropie et/ou la détergence du produit DLLVA, et réduirait également l'aptitude du produit à être versé, par exemple à partir de flacons à tube compressible. La soude caustique (NaOH) a pour autre fonction de neutraliser l'inhibiteur de mousse du type ester phosphorique ou phosphonique acide, s'il en est présent. Des proportions typiques de NaOH et de carbonate de sodium dans la composition DLLAV sont respectivement d'environ 0,5 à 6 pour cent en poids et d'environ 2 à 9 pour cent en poids, bien qu'on doive remarquer qu'une alcalinité suffisante peut être assurée par le NaTPP et le silicate de sodium.

Le NaTPP utilisé dans la composition DLLVA en une proportion d'environ 8 à 35 pour cent en poids, de préférence d'environ 20 à 30 pour cent en poids, doit de préférence être exempt de métaux lourds qui ont tendance à décomposer ou à inactiver les agents de blanchiment au chlore tel que l'hypochlorite de sodium qui est préféré. Le NaTPP peut être anhydre ou hydraté, y compris l'hexahydrate stable dont le degré d'hydratation de 6 correspond à environ 18 % en poids d'eau ou plus. Des compositions DLLVA particulièrement préférées sont obtenues, par exemple, en utilisant un rapport de 0,5:1 à 2:1 en poids de NaTPP anhydre à NaTPP hexahydraté, des rapports avoisinant 1:1 étant particulièrement préférés.

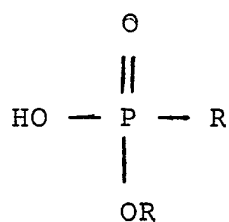
L'inhibition de la mousse est importante pour accroître l'efficacité du lave-vaisselle et réduire au minimum les effets déstabilisants qui pourraient survenir à cause de la présence d'un excès de mousse dans l'eau en cours d'utilisation. La mousse peut être suffisamment réduite par un choix approprié du type et/ou de la proportion de la substance déter-

05 mousse dans l'eau en cours d'utilisation. La mousse peut être suffisamment réduite par un choix approprié du type et/ou de la proportion de la substance déter-

10 sive qui est le principal composant producteur de mousse. Le degré de moussage dépend également dans une certaine mesure de la dureté de l'eau de lavage contenue dans la machine, si bien qu'un ajustement convenable des proportions de NaTPP, qui exerce un effet d'adoucissement de l'eau, peut aider à obtenir le degré désiré d'inhibition de la mousse. Cependant, il

15 est généralement préférable d'inclure un réducteur ou inhibiteur de mousse stable vis-à-vis de l'agent de blanchiment au chlore. Des composés particulièrement efficaces à cet effet sont les phosphonates alkyliques acides répondant à la formule :

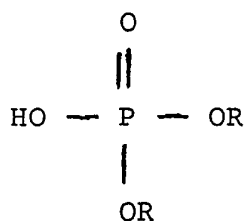
20



25

disponibles par exemple chez BASF-Wyandotte (PCUK-PAE), et notamment les phosphates alkyliques acides répondant à la formule :

30



35

disponibles par exemple chez Hooker (SAP) et Knapsack (LPKn-158), dans lesquels l'un des groupes R ou les deux groupes R de chaque type d'ester peuvent représenter indépendamment un groupe alkyle en C_{12} - C_{20} . On peut utiliser des mélanges de ces deux types, ou de tous autres types stables vis-à-vis de l'agent de blanchiment au chlore, ou des mélanges de mono- et di-esters du même type. Un inhibiteur de mousse particulièrement préféré est un mélange de phosphates acides de mono- et di(alkyles en C_{16} - C_{18}) tels que des phosphates acides de monostéaryle/distéaryle dans le rapport 1,2/1 (des firmes Knapsack ou Uguine Kuhlmann). Si l'on en utilise, des proportions typiques d'inhibiteur de mousse dans la composition sont de 0,1 à 5 pour cent en poids, de préférence d'environ 0,1 à 0,5 pour cent en poids, le rapport en poids du composant détersif (d) à l'inhibiteur de mousse (e) se situant généralement d'environ 10:1 à 1:1, et de préférence d'environ 5:1 à 1:1. D'autres agents anti-mousse que l'on peut utiliser comprennent, par exemple, les silicones connues. En outre, une caractéristique avantageuse de la présente invention réside en ce que nombre des agents stabilisants, tels que les sels d'acide stéarique comme le stéarate d'aluminium, sont également efficaces comme supprimeurs de mousse.

Bien que l'on puisse utiliser n'importe quel agent de blanchiment au chlore dans les compositions de la présente invention, par exemple un dichloro-isocyanurate, la dichloro-diméthylhydantoïne ou du phosphate trisodique chloré, on préfère les hypochlorites, par exemple de potassium, de lithium, de magnésium et, notamment, de sodium. La composition doit contenir suffisamment d'agent de blanchiment au chlore pour fournir environ 0,2 à 4,0 % en poids de chlore actif, comme déterminé, par exemple, en acidifiant 100

parties de la composition avec un excès d'acide chlorhydrique. Une solution contenant environ 0,2 à 4,0 % en poids d'hypochlorite de sodium contient ou fournit à peu près le même pourcentage de chlore actif. Une
05 teneur de 0,8 à 16 % en poids de chlore actif est particulièrement préférée. Par exemple, on peut utiliser avantageusement une solution d'hypochlorite de sodium (NaOCl) contenant environ 11 à environ 13 % de chlore actif en des proportions d'environ 3 à 20 %, de préférence d'environ 7 à 12 %.

Le silicate de sodium, qui fournit l'alcalinité et assure la protection des surfaces dures, telles que les vernis et motifs de la porcelaine fine, est utilisée dans la composition en une proportion se
15 situant d'environ 2,5 à 20 pour cent en poids, de préférence d'environ 5 à 15 pour cent en poids. Le silicate de sodium est généralement ajouté sous la forme d'une solution aqueuse, ayant de préférence un rapport $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ d'environ 1:2 à 1:2,8.

20 La substance détersive utile ici doit être stable en présence de l'agent de blanchiment au chlore, notamment d'un hypochlorite de blanchiment, et celles qui sont préférées sont des surfactifs organiques anioniques dispersables dans l'eau du type oxyde
25 d'amine, oxyde de phosphine, sulfoxyde ou bêtaïne. On les utilise en des proportions se situant d'environ 0,1 à 5 %, de préférence d'environ 0,3 à 2,0 %. Des surfactifs qui sont particulièrement préférés ici sont les mono- et/ou di(alkyl en $\text{C}_8\text{-C}_{14}$ linéaire ou ramifié)-(oxyde de diphényl)-mono- et/ou disulfates ou di-
30 sulfonates de métaux alcalins, disponibles dans le commerce, par exemple sous la désignation DOWFAX (marque commerciale déposée) 3B-2 et DOWFAX 2A-1. De plus, le surfactif doit être compatible avec les autres in-
35 grédients de la composition. D'autres surfactifs appro-

priés comprennent les alkylsulfates, alkylsulfonates et alkylarylsulfonates primaires et les sec.-alkylsulfates. Des exemples en sont les alkylsulfates de sodium en C_{10} - C_{18} tels que le dodécylsulfate de sodium et le (alkyl de suif)sulfate de sodium ; les alcanesulfonates de sodium en C_{10} - C_{18} tels que l'hexadécyl-1-sulfonate de sodium ; et les (alkyl en C_{12} - C_{18})benzènesulfonates de sodium tels que les dodécylbenzènesulfonates de sodium. On peut également utiliser les sels de potassium correspondants.

Comme autres surfactifs ou détergents appropriés, les surfactifs du type oxyde d'amine ont typiquement la structure $R_2R^1N=O$, où chaque R représente un groupe alkyl inférieur, par exemple méthyle, et R^1 représente un groupe alkyle à longue chaîne ayant de 8 à 22 atomes de carbone, par exemple un groupe lauryle, myristyle, palmityle ou cétyle. Au lieu d'un oxyde d'amine, on peut utiliser un surfactif correspondant du type oxyde de phosphine R_2R^1PO ou sulfoxyde RR^1SO . Les surfactifs de type bêtaïne ont typiquement la structure $R_2R^1N-R'COO^-$, où R' représente un groupe alkylène inférieur ayant de 1 à 5 atomes de carbone. Des exemples particuliers de ces surfactifs sont l'oxyde de lauryl-diméthyl-amine, l'oxyde de myristyl-diméthyl-amine, les oxydes de phosphines et sulfoxydes correspondants, et les bêtaïnes correspondantes, y compris l'acétate de dodécyl-diméthyl-ammonium, le pentanoate de tétradécyl-diéthyl-ammonium, l'hexanoate d'hexadécyl-diméthyl-ammonium, etc. Pour assurer la biodégradabilité, les groupes alkyle de ces surfactifs doivent être linéaires, et de tels composés sont préférés.

Des surfactifs du type précédents, tous étant bien connus dans l'art, sont décrits par exemple dans les brevets des E. U. A. N° 3 985 668 et

4 271 030.

Les épaississants thixotropes, c'est-à-dire les épaississants ou agents suspendants qui confèrent des propriétés thixotropes à un milieu aqueux, sont
05 connus dans l'art et ils peuvent être organiques ou minéraux, solubles dans l'eau, dispersables dans l'eau ou colloïdogènes, et monomères ou polymères, et ils doivent évidemment être stables dans les présentes compositions, par exemple stables vis-à-vis de la forte
10 alcalinité et des agents de blanchiment au chlore tels que l'hypochlorite de sodium. Ceux qui sont particulièrement préférés comprennent en général des argiles minérales colloïdogènes des types smectite et/ou attapulgite. Ces matières ont généralement été uti-
15 lisées en des proportions d'environ 1,5 à 10, de préférence 2 à 5, pour cent en poids pour conférer les propriétés thixotropes et le caractère de plasticité Bingham désirée aux compositions DLLVA antérieurement décrites dans les demandes susmentionnées de la Deman-
20 deresse GB-2 116 199 A et GB-2 140 450 A. L'un des avantages des compositions DLLVA de la présente invention réside en ce que les propriétés thixotropes et le caractère de plasticité Bingham désirés peuvent être obtenus, en présence des polyphosphates de potas-
25 sium et des sels métalliques d'acides gras utilisés comme stabilisants dans la présente invention, avec de moindres proportions des épaississants thixotropes. Par exemple, des proportions d'argiles minérales colloïdogènes des types smectite et/ou attapulgite comprises dans l'intervalle d'environ 0,1 à 0,5 %, de
30 préférence 0,2 à 0,4 %, et notamment 0,25 à 0,30 %, sont généralement suffisantes pour obtenir les propriétés thixotropes et le caractère de plasticité Bingham désirés lorsqu'on les utilise en association avec
35 les polyphosphates de potassium et les sels métalli-

ques d'acides gras servant d'agents de stabilisation physique.

Les argiles du type smectite comprennent la montmorillonite (bentonite), l'hectorite, l'attapulgi-
05 te, la smectite, la saponite, etc. Les montmorillonites sont préférées et sont disponibles sous des marques commerciales telles que Thixogel (marque commerciale déposée) N° 1 et Gelwhite (marque commerciale déposée) GP, H, etc., chez Georgia Kaolin Company ; et
10 ECCAGUM (marque commerciale déposée) GP, H, etc., chez Luthern Clay Products. Les attapulgites englobent des matières disponibles dans le commerce sous les marques commerciales Attagel (marque commerciale déposée),
c'est-à-dire Attagel 40, Attagel 50 et Attagel 150,
15 chez Engelhard Minerals and Chemicals Corporation. Des mélanges des types smectite et attapulgite en des rapports en poids de 4:1 à 1:5 sont également utiles ici. Les agents épaississants ou suspendants des types précédents sont bien connus dans l'art, étant par exemple
20 décrits dans le brevet des E. U. A. N° 3 985 668 mentionné ci-dessus. Les abrasifs ou agents de polissage doivent être évités dans les compositions DLLVA car ils peuvent abîmer la surface de la vaisselle fine, du cristal et autres.

25 Il faut évidemment que l'eau soit contenue dans les présentes compositions en une proportion ni trop élevée pour ne pas entraîner une viscosité exagérément faible et une fluidité excessive, ni trop basse pour ne pas entraîner une viscosité exagérément forte
30 et une mauvaise aptitude à l'écoulement, les propriétés thixotropes étant réduites ou détruites dans l'un et l'autre cas. Il est facile de déterminer cette proportion par une expérimentation de routine dans n'importe quel cas particulier, et elle se situe en général d'en-
35 viron 30 à 55 pour cent en poids, de préférence d'envi-

ron 30 à 65 pour cent en poids. L'eau doit également, de préférence, être désionisée ou adoucie.

Jusqu'ici, la description du produit DLLVA est, sauf indication contraire, conforme à celle des compositions que font connaître les demandes de brevet du Royaume-Uni susmentionnées GB-2 116 199 A et GB-2 140 450, qui sont cédées à la Demanderesse.

Les produits DLLVA des demandes de brevet du Royaume-Uni GB-2 116 199 A et GB-2 140 450, font preuve de propriétés rhéologiques améliorées, comme on l'évalue en déterminant la viscosité du produit en fonction du taux de cisaillement. Ces compositions présentaient une viscosité supérieure à un faible taux de cisaillement et une viscosité inférieure à un fort taux de cisaillement, les résultats montrant qu'une fluidification et une gélification effectives interviennent largement entre les limites des taux de cisaillement rencontrés dans les lave-vaisselle courants. En termes pratiques, ceci veut dire que, comparativement aux produits DLVA liquides ou en gel de l'art antérieur, les caractéristiques de versement et de mise en oeuvre sont meilleures et qu'il y a également moins de pertes dans la coupelle distributrice de la machine. Pour des taux de cisaillement appliqués correspondants à 3 à 30 tr/min, les viscosités (Brookfield) s'échelonnent de façon correspondantes d'environ 10 à 30 Pa.s à environ 2 à 6 Pa.s, comme mesuré à la température ambiante au moyen d'un viscosimètre Brookfield LVT au bout de 3 minutes en utilisant une broche N° 4 un jour après la fabrication. Un taux de cisaillement de $7,4 \text{ s}^{-1}$ correspond à une vitesse de broche d'environ 3 tr/min. Une augmentation du taux de cisaillement d'environ dix fois provoque une réduction d'environ 3 à 9 fois de la viscosité. Avec les gels DLVA de l'art antérieur, la réduction correspondante

de la viscosité n'était que d'environ deux fois. De plus, avec ces compositions, la viscosité initiale relevée à environ 3 tr/min n'était que d'environ 2,5 à 2,7 Pa.s. Les compositions de l'invention antérieure de la Demanderesse présentent donc des seuils de fluidification à des taux de cisaillement plus faibles et avec des amplitudes notablement plus grandes en termes d'augmentation supplémentaire du taux de cisaillement en fonction de la réduction supplémentaire de viscosité. Cette propriété des produits DLLVA de l'invention antérieure est exprimée par un indice de thixotropie (IT) qui est le rapport entre les viscosités apparentes à 3 tr/min et à 30 tr/min. Les compositions antérieures ont un IT de 2 à 10. Les compositions DLLVA mises à l'essai présentaient un retour rapide et massif à la consistance de l'état de repos précédent lorsque la force de cisaillement cessait d'être appliquée.

La présente invention repose sur la découverte selon laquelle la stabilité physique, c'est-à-dire la résistance à la séparation de phases, à la sédimentation, etc., des compositions DLVA liquides aqueuses des demandes de brevet du Royaume-Uni GB-2 116 199 A et GB-2 140 450 A et de la demande de brevet français 86.082 87, peut être notablement améliorée, ou tout au moins ne pas être défavorablement affectée tandis qu'est améliorée la stabilité contre les variations des propriétés rhéologiques dans le temps et avec la température, en ajoutant à la composition des polyphosphates de potassium en une proportion petite mais efficace et un sel métallique d'un acide gras à longue chaîne en des proportions petites mais efficaces.

Pour illustrer, à titre d'exemple, l'amélioration des propriétés rhéologiques, on a constaté

qu'aux faibles taux de cisaillement, par exemple à une vitesse de broche d'environ 3 tr/min, les viscosités apparentes peuvent souvent être augmentées de deux à trois fois par l'incorporation de polyphosphates de potassium en une proportion aussi petite que 1 à 2 % ou moins et du sel métallique d'acide gras en une proportion aussi petite que 0,25 % à 0,50 % ou moins, comme agents stabilisants. En même temps, la stabilité physique peut être améliorée dans une mesure telle que même au bout de douze semaines ou davantage, sur des intervalles de température s'étendant de la quasi-congélation jusqu'à 40°C et plus, les compositions contenant les polyphosphates de potassium et le sel métallique d'acide gras stabilisants restent stables contre les variations des propriétés rhéologiques dans le temps et avec la température, et ne subissent aucune séparation de phases observable.

Les polyphosphates de potassium que l'on peut utiliser sont généralement disponibles dans le commerce. Des exemples particuliers de polyphosphates de potassium sont le tripolyphosphate (TPP) de potassium, le pyrophosphate de potassium et l'hexamétaphosphate de potassium. Le tripolyphosphate (TPP) de potassium est préféré.

La proportion des polyphosphates de potassium qu'il faut utiliser pour obtenir l'amélioration désirée de la stabilité physique est fonction de facteurs tels que la nature du sel d'acide gras, la nature et la proportion de l'agent de thixotropie, du composé détersif, des sels minéraux, du TPP de sodium et des autres ingrédients du produit DLLVA, ainsi que des conditions prévues d'entreposage et de transport.

Les proportions des polyphosphates de potassium stabilisants (à 50 % d'ingrédient actif) que l'on peut utiliser se situent dans l'intervalle d'en-

viron 0,5 à 3,0 %, de préférence d'environ 0,80 à 2,0 %, et mieux encore d'environ 1,0 à 1,8 %.

Les acides gras à longue chaîne préférés sont les acides gras aliphatiques supérieurs ayant environ 8 à environ 22 atomes de carbone, de préférence environ 10 à 20 atomes de carbone, et mieux encore environ 12 à 18 atomes de carbone, y compris l'atome de carbone du groupe carboxyle de l'acide gras. Le radical aliphatique peut être saturé ou insaturé et il peut être droit ou ramifié. Les acides gras saturés à chaîne droite sont préférés. On peut utiliser des mélanges d'acides gras, tels que ceux provenant de sources naturelles, tels que l'acide gras de suif, l'acide gras de coprah, l'acide gras de soja, etc., ou de sources synthétiques qui sont disponibles en provenance de processus de fabrication industriels.

Ainsi, des exemples des acides gras à partir desquels peuvent être préparés les sels de métaux polyvalents comprennent, par exemple, l'acide décanoïque, l'acide dodécanoïque, l'acide palmitique, l'acide myristique, l'acide stéarique, l'acide oléique, l'acide eicosanoïque, l'acide gras de suif, l'acide gras de coprah, l'acide gras de soja, des mélanges de ces acides, etc. L'acide stéarique et les acides gras mixtes sont préférés.

Les métaux préférés sont les métaux polyvalents des Groupes IIa, IIb et IIIb, tels que le magnésium, le calcium, l'aluminium et le zinc, bien que l'on puisse utiliser d'autres métaux polyvalents, y compris ceux des Groupes IIIa, Va, VIa, VIIa, Ib, IVb, Vb, VIb et VIII du Tableau Périodique des Éléments. Des exemples particuliers de ces autres métaux polyvalents comprennent Ti, Zr, V, Nb, Mn, Fe, Co, Ni, Cd, Sn, Sb, Bi, etc. En général, les métaux peuvent être présents à l'état divalent ou pentavalent. De

préférence, on utilise les sels métalliques dans leurs états de plus forte oxydation. Evidemment, pour les compositions DLLVA, ainsi que pour toutes autres applications où la composition de l'invention entre ou peut 05 entrer en contact avec des articles utilisés pour manipuler, conserver ou servir des produits alimentaires ou peut entrer en contact avec des êtres humains ou des animaux ou être consommée par eux, il faut choisir le sel métallique en prenant en considération la toxicité 10 du métal. A ce point de vue, les sels de calcium et de magnésium sont tout spécialement préférés en ce qu'ils sont des additifs alimentaires inoffensifs d'une façon générale.

Beaucoup de ces sels métalliques sont disponibles dans le commerce. Par exemple, les sels d'aluminium sont disponibles sous la forme à trois résidus d'acide, par exemple le stéarate d'aluminium sous forme du tristéarate d'aluminium $\text{Al}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_3$. Les sels à un seul résidu d'acide, par exemple le monostéarate 20 d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_2(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})$ et les sels à deux résidus d'acide, par exemple le distéarate d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$, et des mélanges de deux ou trois de ces sels à un, deux ou trois résidus d'acide peuvent être utilisés pour les métaux qui, tel Al, ont la va- 25 lence +3, et des mélanges de sels à un et deux résidus d'acide peuvent être utilisés pour les métaux qui, tel Zn, ont la valence +2. Ce qui est le plus préférable est d'utiliser en proportions prédominantes les sels à deux résidus d'acide des métaux à valence +2, les sels 30 à trois résidus d'acide des métaux à valence +3, les sels à quatre résidus d'acide des métaux à valence +4 et les sels à cinq résidus d'acide des métaux à valence +5. Par exemple, au moins 30 %, de préférence au moins 50 %, et mieux encore de 80 à 100 %, du sel mé- 35 tallique total doit être à l'état d'oxydation le plus

élevé possible, c'est-à-dire où chacun des sites potentiels de valence est occupé par un résidu d'acide gras.

Comme mentionné ci-dessus, les sels métalliques sont généralement disponibles dans le commerce, mais on peut les produire facilement, par exemple en saponifiant un acide gras, par exemple une graisse animale, l'acide stéarique, etc., ou l'ester d'acide gras correspondant, puis en traitant par un hydroxyde ou un oxyde du métal polyvalent, par exemple, dans le cas d'un sel d'aluminium, par l'alun, l'alumine, etc.

Les agents stabilisants préférés du type sel d'acide gras de métal polyvalent sont le stéarate de calcium, c'est-à-dire le distéarate de calcium, le stéarate de magnésium, c'est-à-dire le distéarate de magnésium, le stéarate d'aluminium, c'est-à-dire le tristéarate d'aluminium, et le stéarate de zinc, c'est-à-dire le distéarate de zinc. Il est également avantageux d'utiliser des sels métalliques d'acides gras mixtes, tels que les acides d'origine naturelle comme l'acide de coprah ainsi que les acides gras mixtes provenant de processus de fabrication industriels, car ce sont des sources importantes et peu coûteuses d'acides gras à longue chaîne.

La proportion des polyphosphates de potassium et des sels d'acides gras stabilisants qu'il faut employer pour obtenir l'amélioration désirée de la stabilité physique est également fonction de facteurs que la nature du sel d'acide gras, la nature et la proportion de l'agent de thixotropie, du composé détersif, des sels minéraux, de NaTPP et des autres ingrédients du produit DLLVA, ainsi que des conditions prévues d'entreposage et de transport.

Toutefois, en général, les proportions des agents stabilisants du type sel d'acide gras de métal polyvalent se situent dans l'intervalle d'environ 0,10

à 0,5 %, de préférence d'environ 0,2 à 0,4 %, et mieux encore d'environ 0,25 à 0,30 %. L'utilisation des polyphosphates de potassium en association avec les sels métalliques d'acides gras stabilisants assure la stabilité physique à long terme, la stabilité contre les variations des propriétés rhéologiques dans le temps et avec la température, et l'absence de séparation de phase au repos ou pendant le transport, tant aux basses températures qu'aux hautes températures, comme cela est nécessaire pour un produit acceptable au point de vue commercial.

Dans une autre forme de réalisation de l'invention, les acides gras eux-mêmes peuvent être utilisés comme agents stabilisants à la place des sels métalliques d'acides gras décrits ci-dessus.

Par exemple, des acides gras à longue chaîne que l'on peut utiliser sont les acides gras aliphatiques supérieurs ayant environ 8 à environ 22 atomes de carbone, de préférence environ 10 à 20 atomes de carbone, et mieux encore environ 12 à 18 atomes de carbone, y compris l'atome de carbone du groupe carboxyle de l'acide gras. Le radical aliphatique peut être saturé ou insaturé et il peut être droit ou ramifié. Les acides gras saturés à chaîne droite sont préférés. On peut utiliser des mélanges d'acides gras, tels que ceux provenant de sources naturelles, tels que l'acide gras de suif, l'acide gras de coprah, l'acide gras de suif, etc., ou de sources synthétiques en provenance de processus de fabrication industriels.

Ainsi, des exemples d'acides gras que l'on peut utiliser comme agents stabilisants comprennent, par exemple, l'acide décanoïque, l'acide dodécanoïque, l'acide palmitique, l'acide myristique, l'acide stéarique, l'acide béhénique, l'acide oléique, l'acide eicosanoïque, l'acide gras de suif, l'acide gras de co-

prah, l'acide gras de soja, des mélanges de ces acides, etc. L'acide béhénique, l'acide stéarique et les acides gras mixtes sont préférés.

Beaucoup de ces acides gras sont disponibles
 05 dans le commerce. Par exemple, l'acide stéarique et l'acide béhénique sont aisément disponibles. Il est également avantageux d'utiliser des acides gras mixtes, tels que les acides d'origine naturelle comme l'acide gras de coprah, ainsi que les acides gras provenant de
 10 processus de fabrication industriels, car ce sont des sources importantes et peu coûteuses d'acides gras à longue chaîne. Les sels de sodium et de potassium des acides gras peuvent également être utilisés comme agents stabilisants.

15 La proportion des acides gras stabilisants, et/ou de leurs sels de sodium ou de potassium, que l'on peut utiliser se situe dans le même intervalle que celui mentionné ci-dessus à propos des sels métallique d'acides gras.

20 D'après les exemples qui sont donnés ci-après, on verra que, selon les proportions et les types des agents de stabilisation physique et des agents de thixotropie, l'addition des polyphosphates de potassium et du sel d'acide gras non seulement augmente
 25 la stabilité physique, mais également, dans certains cas, produit un accroissement simultané de la viscosité apparente et assure une stabilité contre les variations des propriétés rhéologiques dans le temps et/ou avec la température.

30 Les agents de stabilisation physique sont ajoutés juste avant l'addition de l'argile épaississante. A l'exclusion de l'agent de blanchiment au chlore, la concentration totale des sels (NaTPP , silicate de sodium et carbonate) dans la composition est
 35 généralement d'environ 20 à 50 pour cent en poids, de

préférence d'environ 30 à 40 pour cent en poids.

Un procédé préféré pour mélanger les ingrédients des compositions DLLVA consiste à former tout d'abord un mélange avec l'eau, le suppresseur de mousse, le détergent, les agents de stabilisation physique (tripolyphosphate de potassium et sel d'acide gras) et l'agent de thixotropie, par exemple une argile. On mélange ces ingrédients entre eux dans des conditions de fort cisaillement, en commençant de préférence à la température ambiante, pour produire une dispersion uniforme. Dans cette portion prémélangée, on introduit les ingrédients restants dans des conditions de mélange à faible cisaillement. Par exemple, on place la quantité requise de prémélange dans un mélangeur à faible cisaillement, puis on ajoute les ingrédients restants, tout en mélangeant, soit l'un après l'autre, soit tous en même temps. De préférence, on ajoute les ingrédients l'un après l'autre, bien qu'il ne soit pas nécessaire d'achever l'addition de la totalité d'un ingrédient avant de commencer à ajouter l'ingrédient suivant. En outre, un ou plusieurs des ingrédients peuvent être divisés en portions et ajoutés à différents moments. On obtient de bons résultats en ajoutant les ingrédients restants dans l'ordre de succession suivant : l'hydroxyde de sodium, carbonate de métal alcalin, silicate de sodium, tripolyphosphate de sodium (hydraté), tripolyphosphate de sodium (anhydre ou limité à 5 % d'eau), agent de blanchiment (de préférence l'hypochlorite de sodium) et hydroxyde de sodium.

D'autres ingrédients classiques peuvent être inclus dans ces compositions en petites proportions, en général inférieures à environ 3 pour cent en poids, tels qu'un parfum, des hydrotropes tels que les benzène-, toluène-, xylène- et cumène-sulfonates

de sodium, des conservateurs, des colorants et des pigments, etc., tous devant évidemment être stables vis-à-vis de l'agent de blanchiment et de la forte alcalinité (propriétés communes à tous les ingrédients). Des
05 matières colorantes particulièrement préférées sont les phtalocyanines chlorées et les polysulfures d'aluminosilicates qui donnent, respectivement, d'agréables teintes vertes et bleues. On peut utiliser TiO_2 pour blanchir ou neutraliser les teintes dégradées.

10 Les compositions DLVA liquides de la présente invention sont facilement employées d'une manière connue pour laver des plats, des ustensiles de cuisine et autres dans un lave-vaisselle automatique équipé d'un distributeur de détergent approprié, dans un bain
15 aqueux de lavage contenant une quantité efficace de la composition.

Bien que l'invention ait été décrite particulièrement en relation avec son application aux produits détergents liquides pour lave-vaisselle automa-
20 tiques, il sera bien évident pour toute personne normalement versée en la matière que les avantages que l'on obtient par l'addition du tripolyphosphate de potassium et du sel métallique d'acide gras à longue chaîne, à savoir une meilleure stabilité physique de la suspen-
25 sion thixotrope à base d'argile et une meilleure stabilité contre les variations de propriétés rhéologiques dans le temps, s'appliquent tout aussi bien à d'autres suspensions thixotropes à base d'argiles, telles que les compositions de récurage en pâte qui sont décrites
30 dans le brevet des E. U. A. susmentionné N° 3 985 668.

L'invention peut être mise en pratique de diverses manières et un certain nombre de formes de réalisation particulières seront décrites à titre illustratif dans les exemples suivants où toutes les quanti-
35 tés et proportions indiquées sont exprimées en poids

par rapport au poids de la composition, sauf indication contraire.

EXEMPLE 1

Afin de démontrer l'effet du tripolyphosphate de potassium et des sels métalliques comme agents stabilisants, on prépare des compositions DLVA liquides avec diverses proportions de tripolyphosphate (TPP) de potassium et de sel d'acide gras stabilisants, et diverses proportions d'argile thixotrope épaississante, de la façon suivante :

Compositions thixotropes à l'argile

		<u>Pour cent</u>
	Eau désionisée (ajustée à 100 %)	33,06 à 42,55
15	Phosphate de monostéaryle	0,16
	Dowfax 3B2 (solution aqueuse à 45 % de monodécyl-/didécyl-(oxyde de diphényl)-disulfonate de Na)	0,8
20	TPP de potassium (50 % d'ingrédient actif)	0 - 1,6
	Stéarate d'aluminium	0 - 0,4
	Pharmagel H	0,25 - 2,0

On mélange ces produits sous fort cisaillement à la température ambiante et on ajoute ensuite les ingrédients suivants à la température ambiante.

	Solution de soude caustique (50 % de NaOH)	2,2 à 10,2
30	Carbonate de sodium anhydre	5,00
	Silicate de sodium, solution à 47,5 % de rapport $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 1:2,4$	15,74
35	TPP de sodium hexahydraté (Therm-phos N hexa)	12,00

- TPP de sodium (sensiblement anhydre, c'est-à-dire 5 %, et notamment 3 %, d'humidité) (Thermphos NW) 12,00
- 05 Solution d'hypochlorite de sodium (11 % de chlore actif) 9,00

On prépare des compositions DLVA liquides 1 à 9 et on détermine leur densité, leur viscosité apparente à 3 à 30 tr/min et leur stabilité physique (séparation de phases) au repos et dans un essai de transport. Les résultats obtenus sont présentés sur les Tableaux I et II suivants.

15 D'après les résultats rapportés sur les Tableaux I et II, on aboutit aux conclusions suivantes.

L'incorporation de 0,1 % de stéarate d'aluminium dans une formule contenant 1,25 % de Pharmagel H, Essai 2 (témoin), conduit à une augmentation de la stabilité physique sans altérer la viscosité apparente, comme on le voit par comparaison avec l'Essai 1 (témoin).

25 L'incorporation de 0,4 % de stéarate d'aluminium dans une formule contenant 0,25 % de Pharmagel H, Essai 3 (témoin), conduit, comparativement aux Essais 1 (témoin) et 2 (témoin), à une augmentation de la stabilité physique et de la viscosité apparente. L'emploi d'une teneur plus élevée, de 0,4 %, en stéarate d'aluminium, Essai 3 (témoin), permet également de 30 réduire la teneur en argile qui passe de 1,25 % pour l'Essai 2 (témoin) à 0,25 % pour l'Essai 3 (témoin), tout en maintenant la stabilité physique de la composition.

35 Les résultats du Tableau I montrent également que l'emploi simultané d'environ 1,6 % de TPP de

potassium dans une formule contenant 0,5 % ou 0,3 % de Pharmagel H, Essais 4 et 6, n'affecte pas défavorablement la stabilité physique des compositions tout en assurant la stabilisation contre les variations de propriétés rhéologiques dans le temps.

05

Notes pour le Tableau I

- (1) Mesuré avec une broche N° 4 au bout de 3 minutes sur des échantillons âgés de 24 heures,
- 05 (2) En poids (TA = température ambiante = 20 $\pm 2^{\circ}\text{C}$),
- (3) En poids (TA = température ambiante = 20 $\pm 2^{\circ}\text{C}$),
- 10 (4) Séparation de liquide mesurée après 6 semaines et 2000 km dans une automobile privée (en poids, dans un flacon en matière plastique).

EXEMPLE 2

Afin de déterminer les variations des propriétés rhéologiques dans le temps, on mesure les viscosités apparentes des compositions des Essais 2 à 7 de l'Exemple 1, à 3 tr/min et 30 tr/min au bout de 1 jour, 2 semaines, 4 semaines, 6 semaines et 12 semaines. Les résultats obtenus sont rapportés sur le Tableau II ci-après.

20 Les résultats du Tableau II montrent que l'addition de 1,6 % (Essais 4, 6 et 7) conduit à une puissante stabilisation contre les variations de propriétés rhéologiques dans le temps, sans altérer la stabilité physique des compositions à des teneurs en

25 argile Pharmagel H de 0,3 à 0,5 %, par comparaison avec les Essais 3 (témoin) et 5 (témoin) qui manifestent d'importantes variations de viscosité apparente dans le temps.

TABLEAU II

UTILISATION SIMULTANEE DE TP2 DE POTASSIUM ET DE TRISTEARATE D'ALUMINIUM
Viscosités Brookfield LVR à 3 et 30 tr/min au bout de la période indiquée à la TA (Pa.s) (1)

Essai	1 JOUR	2 SEMAINES	4 SEMAINES	6 SEMAINES	12 SEMAINES
2 (témoin)	28/6,8	24/3,4	34/8,9	53/7	41/6,7
3 (témoin)	10/2,9	51/6,4	(2)	48/7,6	200/ 20
4	38/6,9	56/8	70/9,8	91/12	100/13
5 (témoin)	20/3,9	21/3,0	46/5,1	61/5,1	70/6,3
6	8/3,8	30/4	26/5,0	30/5,1	38/5,4
7	20/4,1	35/10,1	20/5,0	25/6	36/10

(1) Mesuré avec une broche N° 4 au bout de 3 minutes dans un flacon en verre posé sur une étagère.

(2) Pas de mesure.

EXEMPLE 3

En suivant les mêmes modes opératoires généraux qu'à l'Exemple 1, on prépare la composition DLVA liquide thixotrope à l'aspect de gel suivante :

05	<u>Ingrédient</u>	<u>Proportion</u> <u>(% en poids)</u>
	Silicate de sodium (solution à 47,5 % de rapport $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 1:2,4$)	7,48
10	Phosphate de monostéaryle	0,16
	Dowfax 3B-2	0,36
	Thermphos NW	12,0
	Thermphos N hexa	12,0
	TPP de potassium (50 % IA)	1,6
15	Stéarate d'aluminium	0,25
	Carbonate de sodium anhydre	4,9
	Solution de soude caustique (50 % de NaOH)	6,2
	Pharmagel H	1,25
20	Solution d'hypochlorite de sodium (11 %)	1,0
	Eau	le reste
	pH = 13 à 13,4	

25 On peut également ajouter à la formule des proportions mineures de parfum, colorant, etc.

On constate que la composition possède de bonnes propriétés thixotropes, une bonne stabilité contre la séparation de phases et une bonne stabilité
30 contre les variations de propriétés rhéologiques dans le temps.

EXEMPLE 4

On prépare comme à l'Exemple 3 une composition DLVA liquide thixotrope à l'aspect de gel, à la
35 différence qu'on remplace le TPP de potassium par

1,6 % de pyrophosphate de potassium (50 % IA). On obtient des résultats similaires à ceux de l'Exemple 3.

EXEMPLE 5

05 En suivant les mêmes modes opératoires généraux qu'à l'Exemple 1, on prépare la composition DLVA liquide thixotrope à l'aspect de gel suivante :

	<u>Ingrédient</u>	<u>Proportion</u> <u>(% en poids)</u>
10	Silicate de sodium (solution à 47,5 % de rapport $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 1:2,4$)	7,48
	Phosphate de monostéaryle	0,16
	Dowfax 3B-2	0,36
15	Thermphos NW	12,0
	Thermphos N hexa	12,0
	TPP de potassium (50 % IA)	1,6
	Acide stéarique	0,4
	Carbonate de sodium anhydre	5,0
20	Solution de soude caustique (50 % de NaOH)	3,1
	Pharmagel H	0,5
	Solution d'hypochlorite de sodium (11 %)	1,0
25	Eau	le reste

On peut également ajouter à la formule des proportions mineures de parfum, colorant, etc.

30

EXEMPLE 6

En suivant les mêmes modes opératoires généraux qu'à l'Exemple 1, on prépare la composition DLVA liquide thixotrope à l'aspect de gel suivante :

	<u>Ingrédient</u>	<u>Proportion</u> <u>(% en poids)</u>
	Silicate de sodium (solution à 47,5 % de rapport	
05	$\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 1:2,4$)	7,48
	Phosphate de monostéaryle	0,16
	Dowfax 3B-2	0,36
	Thermphos NW	12,0
	Thermphos N hexa	12,0
10	TPP de potassium (50 % IA)	1,6
	Acide béhénique	0,2
	Carbonate de sodium anhydre	5,0
	Solution de soude caustique (50 % de NaOH)	6,2
15	Pharmagel H	0,5
	Solution d'hypochlorite de sodium (11 %)	1,0
	Eau	le reste.

20 On peut également ajouter à la formule des proportions mineures de parfum, colorant, etc.

REVENDEICATIONS

1. Composition liquide thixotrope aqueuse
comprenant un agent de thixotropie argileux, du poly-
phosphate de potassium et au moins un acide gras à
05 longue chaîne ou un sel métallique d'un acide gras à
longue chaîne, ledit polyphosphate de potassium et le-
dit acide gras ou sel métallique d'acide gras étant
présents en une proportion efficace pour augmenter la
stabilité physique de la composition et la stabilité
10 de la composition contre les variations des propriétés
rhéologiques dans le temps, comprenant également de
l'eau et au moins un ingrédient supplémentaire choisi
parmi les détergents organiques, les agents modifica-
teurs de pH, les agents de blanchiment au chlore, les
15 adjuvants de détergence, les agents séquestrants, les
inhibiteurs de mousse, les particules abrasives et
leurs mélanges.

2. Composition selon la revendication 1,
caractérisée en ce qu'elle comprend l'un au moins du
20 tripolyphosphate de potassium, du pyrophosphate de
potassium et de l'hexamétaphosphate de potassium.

3. Composition selon la revendication 1,
caractérisée en ce que le sel métallique comprend un
sel de métal polyvalent du Groupe II, III ou IV du
25 Tableau Périodique des Eléments d'un acide gras à
longue chaîne ayant environ 8 à 22 atomes de carbone
ou d'un mélange de deux ou plusieurs tels acides gras.

4. Composition selon la revendication 1,
caractérisée en ce que le métal polyvalent est l'alu-
30 minium, le zinc, le calcium ou le magnésium.

5. Composition selon la revendication 1,
caractérisée en ce que le sel métallique d'acide gras
est le stéarate d'aluminium, le stéarate de calcium
ou le stéarate de magnésium.

35 6. Composition thixotrope aqueuse pour lave-

vaisselle automatique, comprenant approximativement en poids :

- (a) 5 à 35 % de tripolyphosphate de sodium ;
- (b) 2,5 à 20 % de silicate de sodium ;
- 05 (c) 0 à 9 % de carbonate de métal alcalin ;
- (d) 0,1 à 5 % de matière détersive organique dispersable dans l'eau, stable vis-à-vis de l'agent de blanchiment au chlore ;
- (e) 0 à 5 % d'inhibiteur de mousse stable vis-à-
- 10 vis de l'agent de blanchiment au chlore ;
- (f) un agent de blanchiment au chlore en une proportion apte à fournir environ 0,2 à 4 % de chlore actif ;
- (g) un épaississant thixotrope en une proportion
- 15 suffisante pour donner à la composition un indice de thixotropie d'environ 2 à 10 ;
- (h) 0 à 8 % d'hydroxyde de sodium ;
- (i) un agent stabilisant les propriétés physiques et rhéologiques comprenant l'un au moins du tripolyphosphate de potassium, du pyrophosphate de potassium et de
- 20 l'hexamétaphosphate de potassium, et un sel de métal polyvalent d'un acide gras à longue chaîne ; et
- (j) le complément d'eau.

7. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que l'agent stabilisant comprend du

25 tripolyphosphate de potassium.

8. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que l'agent stabilisant comprend du pyrophosphate de potassium.

9. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que l'agent stabilisant comprend de

30 l'hexamétaphosphate de potassium.

10. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que le sel métallique stabilisant

35 est un sel de métal polyvalent d'un acide gras alipha-

tique comptant environ 8 à 22 atomes de carbone.

11. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que l'acide compte environ 12 à 18 atomes de carbone.

05 12. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que le sel métallique stabilisant est un sel d'aluminium ou un sel de zinc dudit acide gras.

10 13. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que le sel métallique stabilisant est le stéarate d'aluminium.

14. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que le sel métallique stabilisant est le stéarate de zinc.

15 15. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce qu'elle contient 0,1 à 0,5 pour cent en poids d'argile, 0,5 à 3,0 pour cent en poids de polyphosphate de potassium et 0,1 à 0,5 pour cent en poids de sel métallique d'acide gras.

20 16. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que l'épaississant thixotrope (g) est une argile minérale colloïdogène.

17. Composition thixotrope aqueuse pour lave-vaisselle automatique, comprenant approximative-
25 ment en poids :

(a) 5 à 35 % de tripolyphosphate ;

(b) 2,5 à 20 % de silicate de sodium ;

(c) 0 à 9 % de carbonate de métal alcalin ;

(d) 0,1 à 5 % de matière détersive organique
30 dispersable dans l'eau, stable vis-à-vis de l'agent de blanchiment au chlore ;

(e) 0 à 5 % d'inhibiteur de mousse stable vis-à-vis de l'agent de blanchiment au chlore ;

(f) un agent de blanchiment au chlore en une pro-
35 portion apte à fournir environ 0,2 à 4 % de chlore ac-

tif ;

(g) un épaississant thixotrope en une proportion suffisante pour donner à la composition un indice de thixotropie d'environ 2 à 10 ;

05 (h) 0 à 8 % d'hydroxyde de sodium ;

(i) un agent stabilisant les propriétés physiques et rhéologiques comprenant du polyphosphate de potassium et un sel de métal polyvalent d'un acide gras aliphatique comptant 12 à 18 atomes de carbone ;
10 et

(j) le complément d'eau.

18. Composition selon la revendication 17, caractérisée en ce qu'elle comprend du tripolyphosphate de potassium.

15 19. Composition selon la revendication 17, caractérisée en ce qu'elle comprend du pyrophosphate de potassium.

20 20. Composition selon la revendication 17, caractérisée en ce que le sel métallique stabilisant est un sel d'aluminium ou un sel de zinc dudit acide gras.

21. Composition selon la revendication 17, caractérisée en ce que le sel métallique stabilisant est le stéarate d'aluminium.

25 22. Composition selon la revendication 17, caractérisée en ce que le sel métallique stabilisant est le stéarate de zinc.

30 23. Composition selon la revendication 17, caractérisée en ce qu'elle contient 0,2 à 0,4 pour cent en poids d'argile, 0,8 à 2,0 pour cent en poids de polyphosphate de potassium et 0,2 à 0,4 pour cent en poids de sel métallique d'acide gras.

35 24. Composition selon la revendication 17, caractérisée en ce que l'épaississant thixotrope (g) est une argile minérale colloïdogène.

25. Procédé pour nettoyer de la vaisselle salie dans un lave-vaisselle automatique, caractérisé en ce qu'il consiste à mettre la vaisselle salie en contact, dans un lave-vaisselle automatique, avec un
05 bain aqueux de lavage dans lequel est dispersée une quantité efficace de la composition de la revendication 6.

26. Procédé pour nettoyer de la vaisselle salie dans un lave-vaisselle automatique, caractérisé
10 en ce qu'il consiste à mettre la vaisselle salie en contact, dans un lave-vaisselle automatique, avec un bain aqueux de lavage dans lequel est dispersée une quantité efficace de la composition de la revendication 17.