

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 689 901

②1 N° d'enregistrement national : **92 06615**

⑤1 Int Cl⁵ : C 11 D 3/60, 17/06(C 11 D 3/60, 1:66, 3:06, 3:08, 3:386)

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 01.06.92.

③0 Priorité : 31.05.91 US 708569; 31.05.91 US 708565.

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : 15.10.93 Bulletin 93/41.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : *Société dite: COLGATE-PALMOLIVE COMPANY — US.*

⑦2 Inventeur(s) : Fahim U. Ahmed, Drapier Julien et Durbut Patrick.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : Cabinet Lavoix.

⑤4 Composition en poudre pour le lavage de la vaisselle.

⑤7 L'invention a pour objet une composition détergente en poudre pour le lavage de la vaisselle comprenant en pourcentage en poids:

- 1 à 20,0 % d'un polyacrylate à bas poids moléculaire
- 3,0 à 30,0 % d'un silicate de métal alcalin,
- 1 à 12,0 % d'un agent tensioactif non ionique,
- 10,0 à 65,0 % d'un adjuvant de détergence, de type phosphate
- 0 à 1,5 % d'un agent anti-mousse,
- 0,5 à 15 % d'une protéase, et
- 0,3 à 8,0 % d'une amylase, le pH de la composition étant inférieur à 11,0.

FR 2 689 901 - A1



La présente invention concerne une composition détergente en poudre pour lave-vaisselle automatique.

On a trouvé qu'il était très utile d'avoir des enzymes dans les compositions détergentes de lavage de la vaisselle, parce que les enzymes sont très efficaces pour éliminer les salissures alimentaires de la surface des verres, plats, marmites, casseroles et couverts. Les enzymes attaquent ces matériaux alors que d'autres composants du détergent effectuent d'autres aspects de l'action de nettoyage. Cependant, pour que les enzymes soient hautement efficaces, la composition doit être stable sur le plan chimique, et elle doit conserver une activité efficace à la température de fonctionnement du lave-vaisselle automatique. La stabilité chimique est la propriété par laquelle la composition détergente contenant des enzymes ne subit pas de dégradation significative au cours du stockage. Ceci est également connu sous le terme "durée de conservation". L'activité est la propriété de conservation de l'activité de l'enzyme au cours de l'utilisation. A partir du moment où un détergent est conditionné jusqu'au moment où il est utilisé par le consommateur, il doit rester stable. En outre, au cours de l'usage par le consommateur de la composition détergente de lavage de la vaisselle, celle-ci doit conserver son activité. A moins que les enzymes contenues dans le détergent soient maintenues dans un environnement approprié, celles-ci subissent une dégradation au cours du stockage qui résulte en un produit qui possède une activité initiale amoindrie. Lorsque des enzymes constituent une partie de la composition détergente, on a découvert que la teneur en eau libre initiale de la composition doit être à un niveau aussi bas que possible, et cette teneur basse en eau doit être maintenue au cours du stockage car l'eau

désactive les enzymes. Cette désactivation provoque une diminution de l'activité initiale de la composition détergente.

5 Après ouverture du récipient contenant le détergent, le détergent est exposé à l'environnement qui contient de l'humidité. Durant les moments pendant lesquels le détergent est exposé à l'environnement, il peut absorber une certaine quantité d'humidité. Cette absorption se fait par des composants de la composition détergente capables d'absorber de l'humidité, lorsque la
10 composition est au contact avec l'atmosphère. Cet effet est augmenté lorsque le récipient se vide, car il y a un volume plus grand d'air en contact avec le détergent, et donc plus d'humidité disponible pour être absorbée par la
15 composition détergente. Ceci généralement accélère la diminution de l'activité de la composition détergente. Le moyen le plus efficace pour éviter une diminution significative de cette activité est de démarrer avec une activité enzymatique initiale élevée et d'utiliser des composants
20 dans la composition de lavage de la vaisselle qui n'interagissent pas avec les enzymes ou qui ont une faible affinité pour l'eau et minimiseront les pertes d'activité lorsque le détergent est stocké ou utilisé.

25 Les compositions détergentes en poudre contenant des enzymes peuvent être stabilisées et leur activité peut être augmentée, si la teneur en eau libre initiale de la composition détergente est inférieure à 10% en poids de préférence inférieure à 9%, en poids et de préférence inférieure à 8%, en poids.

30 En outre, le pH d'une solution aqueuse à 1,0% en poids, de la composition détergente en poudre doit être inférieur à 11,0, de préférence inférieur à 10,5 et de préférence encore inférieur à 10,3. Cette faible alcali-

5 nité de la composition détergente de lavage de la vais-
selle maintient la stabilité de la composition détergente
contenant un mélange d'enzymes, apportant ainsi une
activité initiale plus élevée du mélange d'enzyme et le
maintien de cette activité initiale élevée. Un aspect
majeur dans l'utilisation de compositions pour lave-
vaisselle automatique est la formulation de compositions
pour lavage de la vaisselle en lave-vaisselle automatique
10 qui ont une faible alcalinité et peuvent agir à tempéra-
ture élevée tout en maintenant des performances de net-
toyage supérieures et en prenant soin de la vaisselle. La
présente invention a pour but la préparation et l'utilisa-
tion de compositions en poudre pour lave-vaisselle automa-
tique qui contiennent des phosphates et apportent des
15 performances supérieures de nettoyage et de protection de
la vaisselle, et sont mises en oeuvre à des températures de
37°C à 60°C.

20 La présente invention a pour but de fournir une
composition détergente en poudre à base de phosphate pour
lave-vaisselle automatique, contenant des enzymes, qui
possède une stabilité chimique augmentée et une activité
élevée à des températures de lavage de l'ordre de 40°C à
65°C, la composition pouvant en outre être utilisée pour
le pré-trempage du linge. Ceci est obtenu en contrôlant
25 l'alcalinité de la composition détergente et en utilisant
un mélange d'enzymes nouveau. Un silicate de métal alcalin
est utilisé dans les compositions détergentes de lavage de
la vaisselle, en poudre.

30 Le système adjuvant de détergence des composi-
tions de la présente invention comprend au moins un sel
adjuvant de détergence de type phosphate qui peut être
utilisé conjointement à des sels adjuvants de détergence
de type polymère et des sels adjuvants de détergence ne

contenant pas de phosphates.

Le terme "poudre" dans la présente invention inclut dans sa définition les comprimés, capsules solubles et sachets solubles. Il est également possible d'utiliser
5 les présentes compositions en tant que poudre de pré-trempage pour le linge.

Les compositions pour lave-vaisselle automatique classiques en poudre contiennent généralement un agent tensioactif à faible pouvoir moussant, un agent de blanchiment à base de chlore, des adjuvants de détergence
10 alcalins, et généralement des ingrédients mineurs et additifs. L'incorporation d'un agent de blanchiment à base de chlore nécessite un traitement particulier et des précautions au cours du stockage pour protéger les composants de la composition qui sont sujets à une détérioration par contact direct avec le chlore actif. La stabilité
15 de l'agent de blanchiment à base de chlore est également critique et provoque des difficultés supplémentaires lors du traitement et du stockage. En outre, il est connu que les compositions détergentes pour lave vaisselle automatique peuvent ternir l'argenterie et causer des dommages aux motifs métalliques sur la porcelaine, dûs à la présence
20 d'un agent de blanchiment contenant du chlore. Par conséquent, il existe un besoin constant pour des compositions détergentes pour utilisation dans des lave-vaisselle automatiques qui sont exemptes de chlore actif et capables de fournir un nettoyage des surfaces dures et des avantages en ce qui concerne l'aspect comparables ou supérieurs
25 aux compositions détergentes contenant du chlore actif.

30 Une telle reformulation est particulièrement délicate dans le contexte des opérations qui ont lieu dans les lave-vaisselle automatiques, car au cours de ces opérations, le chlore actif évite la formation et/ou le

dépôt de protéines et de complexes protéines-graisses sur les surfaces dures de la vaisselle. Aucun système tensioactif courant n'est capable de réaliser de manière appropriée cette fonction.

5 Des tentatives variées ont été faites pour formuler des compositions détergentes exemptes d'agent de blanchiment, à faible pouvoir moussant pour lave-vaisselle automatique, contenant des agents non ioniques particuliers à faible pouvoir moussant, des adjuvants de déter-
10 gence, des charges et des enzymes.

Le brevet US 3 472 783 de Smille décrit qu'une dégradation peut avoir lieu lorsqu'une enzyme est ajoutée à un détergent pour lave-vaisselle automatique très alcalin.

15 FR-2 102 815 de Colgate-Palmolive, se rapporte à des compositions de lavage et rinçage pour utilisation dans des lave-vaisselle automatiques. Les compositions décrites ont un pH de 6 à 7 et contiennent une enzyme amylolytique et, si on le souhaite, une enzyme protéoly-
20 tique, qui ont été préparées d'une manière particulière à partir de pancréas d'origine animale et qui présentent une activité souhaitée à un pH de l'ordre de 6 à 7. DE-2 038 103 de Henkel & Co se rapporte à des compositions de nettoyage aqueuses, liquides ou pâteuses contenant des
25 sels de phosphate, des enzymes et un composant destiné à stabiliser les enzymes. US 3 799 879 de Francke et al, décrit une composition détergente de nettoyage de la vaisselle avec un pH de 7 à 9 contenant une enzyme amylo-
30 lytique et en outre éventuellement une enzyme protéolyti- que.

US 4 101 457 de Place et al décrit l'utilisation d'une enzyme protéolytique ayant une activité maximale à un pH de 12 dans des compositions détergentes pour lave-

vaisselle automatique.

US 4 162 987 de Maguire et al décrit un détergent granulaire ou liquide pour lave-vaisselle automatique utilisant une enzyme protéolytique ayant une activité maximale à un pH de 12 ainsi qu'une enzyme amylolytique ayant une activité maximale à un pH de 8.

US 3 827 938 de Aunstrup et al décrit des enzymes protéolytiques spécifiques qui possèdent des activités enzymatiques élevées dans des systèmes hautement alcalins. Des descriptions similaires peuvent être trouvées dans le brevet britannique 1 361 386 de Novo Terapeutisk Laboratorium A/S. Le brevet britannique n° 1 296 839 de Novo Terapeutisk Laboratorium A/S décrit des enzymes amylolytiques spécifiques qui possèdent une degré élevé d'activité enzymatique dans des systèmes alcalins.

Ainsi, tandis que l'art antérieur reconnaît clairement les inconvénients consistant à utiliser des agents de blanchiment agressifs à base de chlore pour des opérations de lavage dans des lave-vaisselle automatiques et suggère également des compositions exemptes d'agent de blanchiment, ces descriptions de l'art antérieur sont silencieuses sur la manière de formuler des compositions pour lave-vaisselle automatiques exemptes d'agent de blanchiment qui sont efficaces et capables de fournir une performance supérieure au cours d'une utilisation normale.

Les brevets US n° 3 840 480, 4 568 476, 3 821 118 et 4 501 681 et 4 692 260 décrivent l'utilisation d'enzymes dans des détergents pour lave-vaisselle automatique, de même que le brevet belge n°895 459, les brevets français n°2 544 393 et 1 600 256, les brevets européens n°256 679, 266 904, 271 155, 139 329 et 135 226 et le brevet britannique n°21 86 884.

L'art antérieur ci-dessus mentionné s'est avéré

incapable de fournir un détergent liquide pour lave-vaisselle automatique contenant des phosphates ainsi qu'un mélange d'enzymes et éventuellement un composé peroxyde et un activateur, pour dégrader simultanément les protéines et les amidons, dans lequel la combinaison des enzymes a une activité maximale à un pH inférieur à 11,0 et dans laquelle le détergent en poudre pour lave-vaisselle automatique possède des performances de nettoyage optimales dans une gamme de températures allant de 40°C à 65°C.

La présente invention a pour objet d'incorporer dans des compositions détergentes en poudre contenant des phosphates pour lave-vaisselle un mélange d'enzymes particulier qui peut être utilisé dans des opérations ayant lieu dans des lave-vaisselle automatiques et qui soit capable de fournir des performances au moins égales sinon améliorées à des températures allant de 45°C à 65°C.

La présente invention a pour objet une composition détergente en poudre pour le lavage de la vaisselle comprenant en pourcentage, en poids :

- 1 à 20% d'un polyacrylate à bas poids moléculaire
- 3,0 à 30,0% d'un silicate de métal alcalin,
- 1 à 12,0% d'un agent tensioactif non ionique
- 10,0 à 65,0% d'un adjuvant de détergence, de type phosphate
- 0 à 1,5% d'un agent anti-mousse,
- 0,5 à 15% d'une protéase, et
- 0,3 à 8% d'une amylase, le pH de la composition étant inférieur à 11.0, et la densité apparente de préférence inférieure à 0,7 kg/l.

Les agents tensioactifs liquides non ioniques qui peuvent être utilisés dans les compositions détergentes en poudre pour lave-vaisselle automatique de la présente invention sont connus. Une large variété de ces agents tensioactifs peut être utilisée.

Les détergents organiques synthétiques non-ioniques sont généralement décrits comme étant des alcools gras éthoxylés propoxylés qui sont des agents tensioactifs à faible pouvoir moussant et éventuellement coiffés, caractérisés par la présence d'un groupe hydrophobe organique et un groupe hydrophile organique et sont généralement obtenus par condensation d'un composé organique hydrophobe aliphatique ou alkyl aromatique avec de l'oxyde d'éthylène et/ou de l'oxyde de propylène hydrophiles par nature. Pratiquement n'importe quel composé hydrophobe possédant un groupe carboxy, hydroxy amido ou amino et possédant un hydrogène libre lié à l'atome d'oxygène ou d'azote peut être condensé avec l'oxyde éthylène ou avec son produit de polyhydratation, le polyéthylène glycol, pour former un détergent non-ionique. La longueur de la chaîne hydrophile ou polyoxy-éthylène/propylène peut être facilement ajustée pour obtenir l'équilibre souhaité entre les groupes hydrophobes et hydrophiles. Des agents tensioactifs non ioniques particulièrement appropriés sont décrits dans les brevets US 4 316 812 et 3 630 929.

De préférence les détergents non ioniques qui sont utilisés sont des détergents lipophiles polyalkoxy (inférieur)lés à faible pouvoir moussant, dans lesquels l'équilibre souhaité hydrophile/lipophile est obtenu par addition d'un groupe hydrophile poly(alkoxy inférieur) à un reste lipophile. Une classe préférée de détergents non ioniques utilisés est celle des alcools supérieurs polyalkoxy (inférieur)lés dans lesquels l'alcool possède de 9 à 18 atomes de carbone et dans lesquels le nombre de moles d'oxyde d'alkylène inférieur (de 3 à 2 atomes de carbone) est de 3 à 15. Parmi ces substances, on préfère utiliser celles dans lesquelles l'alcool supérieur est un alcool

gras ayant de 9 à 11 ou de 12 à 15 atomes de carbone et qui contiennent de 5 à 15 ou de 5 à 16 groupes alkoxy inférieurs par mole. De préférence, le groupe alkoxy inférieur est le groupe éthoxy, mais dans certains cas, il peut être souhaitable de le mélanger avec un groupe propoxy, ce dernier s'il est présent étant habituellement en proportion mineure (non supérieur à 50%). Parmi ces composés, on préfère ceux dans lesquels l'alcool possède 12 à 15 atomes de carbone et qui contiennent 7 groupes oxyde d'éthylène par mole.

Des agents non ioniques utiles sont ceux représentés par les séries Plurafac à faible pouvoir moussant de BASF Chemical Company qui sont les produits de réaction d'un alcool linéaire supérieur et d'un mélange d'oxydes d'éthylène et de propylène, contenant une chaîne mixte d'oxyde éthylène et d'oxyde de propylène, terminée par un groupe hydroxyle. Des exemples comprennent le produit A (un alcool gras en C₁₃-C₁₅ condensé avec 6 moles d'oxyde d'éthylène et 3 moles d'oxyde de propylène), le produit B (un alcool gras en C₁₃-C₁₅ condensé avec 7 moles d'oxyde de propylène et 4 moles d'oxyde d'éthylène) et le produit C (un alcool gras en C₁₃-C₁₅ condensé avec 5 moles d'oxyde de propylène et 10 moles d'oxyde d'éthylène). Un autre groupe d'agents tensioactifs non ioniques liquides à faible pouvoir moussant peut être obtenu chez Shell Chemical Company, Inc. sous la marque Dobanol : Dobanol 91-5 est un alcool gras en C₉-C₁₁ éthoxylé à faible pouvoir moussant possédant un nombre moyen de moles d'oxyde d'éthylène de 5 et Dobanol 25-7 est un alcool gras en C₁₂-C₁₅ éthoxylé possédant un nombre moyen de 7 moles d'oxyde d'éthylène. Un autre agent tensioactif non ionique liquide qui peut être utilisé est vendu sous la marque Lutensol SC 9713.

Les tensioactifs de type Poly-Tergent de Olin

Organic Chemicals tels que Poly-Tergent SLF-18, un tensioactif biodégradable, à faible pouvoir moussant sont spécialement préférés pour les compositions détergentes en poudre pour lave-vaisselle automatique de la présente invention.

Le Poly-Tergent SLF-18 est également caractérisée comme étant dispersible dans l'eau et ayant un point de trouble bas, et une tension de surface basse.

Des agents tensioactifs non ioniques de type Synperonic commercialisés par ICI tel que Synperonic LF D25 ou LF RA 30 sont des agents tensioactifs non ioniques spécialement préférés pouvant être utilisés dans les compositions détergentes en poudre pour lave-vaisselle de la présente invention.

D'autres agents tensioactifs utiles sont le Néodol 25-7 et le Néodol 23-6.5 qui sont fabriqués par Shell Chemical Company Inc. Le premier est un produit de condensation d'un mélange d'alcools gras supérieurs ayant un nombre moyen d'atomes de carbone de 12 à 13 et un nombre moyen de groupes d'oxyde d'éthylène de 6,5. Les alcools supérieurs sont des alcools primaires. D'autres exemples de tels détergents comprennent le Tergitol 15-S-7 et le Tergitol 15-S-9 (marques déposées), tous deux étant des alcools secondaires linéaires éthoxylés fabriqués par Union Carbide Corp. Le premier est un produit mixte d'éthoxylation d'alcools secondaires linéaires ayant de 11 à 15 atomes de carbone avec 7 moles d'oxyde d'éthylène et le dernier est un produit similaire mais obtenu par réaction de 9 moles d'oxyde d'éthylène.

Des agents tensioactifs non ioniques à poids moléculaires élevés, tels que le Néodol 45-11 sont également des détergents non ioniques constituant des composants également utiles dans les compositions de la pré-

sente invention, et sont des produits de condensation similaires obtenus à partir d'oxyde d'éthylène et d'alcools gras supérieurs, l'alcool gras supérieur ayant de 14 à 15 atomes de carbone et le nombre de groupes d'oxyde d'éthylène par mole étant de 11. De tels produits sont également fabriqués par Shell Chemical Company.

Pour obtenir le meilleur équilibre entre restes hydrophiles et lipophiles dans les alcools supérieurs polyalkoxy (inférieur)lés préférés, le nombre de groupes alkoxy inférieur est de préférence de 40 à 100% du nombre d'atomes de carbone dans l'alcool supérieur, de préférence de 40 à 60%, et le détergent non ionique contient de préférence au moins 50% de ces alcools supérieurs polyalkoxy(inférieurs)lés préférés.

Les agents tensioactifs polysaccharidiques alkylés, qui sont utilisés seuls ou en combinaison avec un agent tensioactif ci-dessus mentionné et ont un groupe hydrophobe contenant de 8 à 20 atomes de carbone, de préférence de 10 à 16 atomes de carbone et mieux encore de 12 à 14 atomes de carbone, et le groupe hydrophile polysaccharidique contenant de 1,5 à 10, de préférence de 1,5 à 4, et mieux encore de 1,6 à 2,7 unités saccharidiques (par exemple galactoside, glucoside, fructoside, les motifs glucosyle, fructosyle et/ou galactosyle) sont également appropriés. Des mélanges de ces restes saccharidiques peuvent être utilisés dans les tensioactifs polysaccharidiques alkylés. Le chiffre x indique le nombre d'unités saccharidiques dans un agent tensioactif polysaccharidique alkylé particulier. Pour une molécule de polysaccharide alkylé particulière, x peut seulement représenter des valeurs entières. Dans un échantillon physique d'un agent tensioactif polysaccharidique alkylé, il y a en général des molécules ayant différentes valeurs

de x. L'échantillon physique peut être caractérisé par la valeur moyenne de x et cette valeur moyenne peut représenter des nombres non entiers. Dans cette description les valeurs de x sont à comprendre comme étant des valeurs moyennes. Le groupe hydrophobe (R) peut être attaché en position 2-, 3-, ou 4- plutôt qu'en position 1-, (fournissant ainsi par exemple un groupe glucosyle ou galactosyle, plutôt que glucoside ou galactoside). Cependant la liaison en position 1-, c'est-à-dire les glucosides, galactosides, fructosides, etc, est préférée. Dans les produits préférés, les unités saccharidiques supplémentaires sont majoritairement liées en position 2- de l'unité saccharidique précédente. La liaison en position 3-, 4-, et 6- peut également être rencontrée. Eventuellement et de façon moins souhaitable, il peut exister une chaîne polyalkoxy joignant le reste hydrophobe (R) et la chaîne polysaccharidique. Le reste alkoxy préféré est éthoxy.

Les groupes hydrophobes préférés comprennent des groupes alkyle, soit saturés soit insaturés, linéaires ou ramifiés contenant de 8 à 20, de préférence de 10 à 16 atomes de carbone.

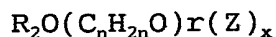
De préférence, le groupe alkyle est un groupe alkyle à chaîne linéaire saturée. Le groupe alkyle peut contenir jusqu'à trois groupes hydroxy et/ou la chaîne polyalkoxy peut contenir jusqu'à 30, de préférence moins de 10, restes alkoxy.

Des polysaccharides alkylés appropriés sont les décyl, dodécyl, tétradécyl, pentadécyl, hexadécyl, et octadécyl, di-, tri-, tétra-, penta- et hexaglycosides, galactosides, lactosides, fructosides, fructosyles, lactosyles, glucosyles et/ou galactosyles et leurs mélanges.

Les monosaccharides alkylés sont relativement

moins solubles dans l'eau que les polysaccharides alkylés supérieurs. Lorsqu'on les utilise en mélange avec des polysaccharides alkylés, les monosaccharides alkylés sont solubilisés jusqu'à un certain degré. L'utilisation de monosaccharides alkylés en association avec des polysaccharides alkylés constitue un mode de réalisation préféré de l'invention. Des mélanges appropriés comprennent les di-, tri-, tétra-, et pentagluco-sides alkylés de coprah, et les tétra-, penta-, et hexagluco-sides alkylés de suif.

Les polysaccharides alkylés préférés sont des polyglucosides alkylés ayant la formule suivante :



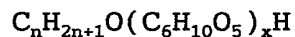
dans laquelle Z est un reste dérivé du glucose, R est un groupe hydrophobe choisi parmi les groupes alkyle, alkylphényle, hydroxyalkylphényle et leurs mélanges, dans lesquels ledit groupe alkyle contient de 10 à 18, de préférence de 12 à 14 atomes de carbone; n représente 2 ou 3, de préférence 2, r représente de 0 à 10 et de préférence 0; et x représente de 1,5 à 8, de préférence de 1,5 à 4 et encore mieux de 1,6 à 2,7. Pour préparer ces composés, un alcool à chaîne longue (R_2OH) peut être mis à réagir avec le glucose, en présence d'un catalyseur acide pour former le glucoside souhaité. Sinon, les polyglucosides alkylés peuvent être préparés par un procédé en deux étapes dans lequel un alcool à chaîne courte (R_1OH) peut être mis à réagir avec le glucose, en présence d'un catalyseur acide pour former le glucoside désiré. Sinon, les polyglucosides alkylés peuvent être préparés par un procédé en deux étapes, dans lequel un alcool à chaîne courte (C_{1-6}) est mis à réagir avec le glucose ou un polyglucoside ($x=2$ à 4) pour obtenir un glucoside alkylé à chaîne courte ($x=1$ à 4) qui peut à son tour être mis à réagir avec un alcool à chaîne plus longue (R_2OH) de façon

à déplacer l'alcool à chaîne courte et obtenir le polyglucoside alkylé souhaité. Lorsqu'on utilise ce procédé en deux étapes, la teneur en alkylglucosides à chaîne courte du polyglucoside alkylé final est de préférence inférieure à 50%, de préférence encore inférieure à 10% et encore mieux inférieure à 5%; on préfère tout particulièrement qu'elle représente 0% du polyglucoside alkylé.

La quantité d'alcool n'ayant pas réagi (la teneur en alcool gras libre) dans l'agent tensioactif polysaccharidique alkylé souhaité est de préférence inférieure à 2%, de préférence encore inférieur à 0,5% en poids du total du polysaccharide alkylé. Pour certaines utilisations, il est souhaitable d'avoir une teneur en monosaccharides alkylés inférieure à 10%.

L'expression "agent tensioactif polysaccharidique alkylé" utilisé ici représente à la fois les agents tensioactifs dérivés du glucose et du galactose préférés et les agents tensioactifs polysaccharidiques alkylés moins préférés. Dans toute la description, l'expression "polyglucoside alkylé" (APG) est destinée à inclure les polyglycosides alkylés, car la stéréochimie du reste saccharidique est modifiée au cours de la réaction de préparation.

Un agent tensioactif glycoside APG préféré est le glycoside APG 625 fabriqué par Henkel Corporation, Ambler, PA. L'APG 25 est un polyglycoside alkylé non ionique caractérisé par la formule :



dans laquelle n=10 (2%); n=12 (65%); n=14 (21-28%); n=16 (4-8%) et n=18 (0,5%) et x (degré de polymérisation) = 1,6. APG 625 a : un pH de 6 à 8 (10% d'APG 625 dans de l'eau distillée); une densité spécifique à 25°C de 1,1g/ml; une densité à 25°C de 0,91kg/l; une BHL (balance

hydrophile/lipophile) calculée de 12,1 et une viscosité Brookfield à 35°C, avec une broche 21, à 5 à 10 tpm de 3 à 7 Pa.s.

5 Des mélanges de deux ou plusieurs des agents tensioactifs non ioniques liquides peuvent être utilisés et dans certains cas des avantages peuvent être obtenus en utilisant de tels mélanges.

10 Le tensioactif liquide non aqueux non ionique est absorbé sur un système adjuvant de détergence comprenant des particules à base de phosphate qui est un sel de détergence et éventuellement un polymère de type polyacrylate à bas poids moléculaire et/ou des adjuvants de détergence inorganique ainsi que des sels adjuvants de détergence sans phosphates tels que les carbonates alcalins, par exemple le carbonate de sodium et le citrate de sodium ou un mélange de carbonate et de citrate de sodium.

15 L'agent tensioactif non ionique liquide non aqueux comporte des fines particules d'adjuvants de détergence organiques et/ou inorganiques dispersées en son sein. Un sel adjuvant de détergence solide préféré est un polyphosphate de métal alcalin tel que le tripolyphosphate de sodium ("TPP"). Le TPP est un mélange de TPP anhydre et d'une petite quantité d'hexahydrate de TPP, de telle manière que la teneur en eau liée par des liaisons chimiques correspondre à une molécule d'eau par molécule de tripolyphosphate pentasodique. Un TPP de ce type peut être obtenu en traitant du TPP anhydre avec une quantité limitée d'eau. La présence d'hexahydrate diminue la rapidité de la vitesse de dissolution du TPP dans l'eau de lavage et inhibe la prise en masse. Un autre TPP approprié est vendu sous la dénomination THERMPHOS NW. la taille particulière du TPP NW, tel que vendu, est généralement d'environ 200 microns, les particules les plus

20

25

30

grandes étant de 400 microns. A la place de tout ou partie du polyphosphate de métal alcalin, on peut utiliser un ou plusieurs autres sels adjuvants de détergence. D'autres sels adjuvants de détergence appropriés sont les carbonates, borates, phosphates, bicarbonates, silicates de métal alcalin, les sels d'acide polycarboxyliques inférieurs, et les polyacrylates, les poly(anhydride maléiques) et les copolymères de polyacrylate et de poly(anhydride maléique) et les poly(acétal carboxylates).

Des exemples particuliers de tels sels adjuvants de détergence sont le carbonate de sodium, le carbonate de potassium, le tétraborate de sodium, le pyrophosphate de sodium, le bicarbonate de sodium, l'héxamétaphosphate de sodium, le sesquicarbonate de sodium, le mono et diortho phosphate et le bicarbonate de potassium. Les sels adjuvants de détergence peuvent être utilisés seuls avec l'agent tensioactif non ionique ou en mélange avec d'autres adjuvants de détergence. Des adjuvants de détergence particuliers comprennent également ceux décrits dans les brevets US 4, 316, 812, 4, 264, 466 et 3, 630, 929 et ceux décrits dans les brevets US 4, 144, 226, 4, 135, 092 et 4, 146, 495.

D'autres sels adjuvants de détergence sans phosphate pouvant être ajoutés aux sels adjuvants contenant des phosphates, sont les gluconates, phosphonates, et sels d'acide nitriloacétique.

En association avec les sels adjuvants de détergence, on peut éventuellement utiliser des polyacrylates ayant un poids moléculaire de 1,000 à 100 000 et de préférence de 2 000 à environ 80 000. Un polyacrylate à faible poids moléculaire préféré est le Sokalan CP 45 ou le Sokalan CP 5 fabriqué par BASF ayant un poids moléculaire de 70 000. Un autre polyacrylate à faible poids

moléculaire préféré est l'Acrysol LMW 45ND fabriqué par ROHM et HAAS et possédant un poids moléculaire de 4 500.

Le Norasol WL2 est également préféré et comprend 26% de LMW 45ND vaporisé sur de la soude calcinée à 74%.

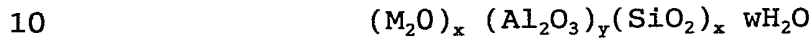
Le Sokalan CP 45 ou CP 5 est un copolymère d'acide acrylique et d'anhydride maléique. Une telle substance a une absorption d'eau à 38°C, à une humidité relative à 78%, inférieure à 40% et de préférence inférieure à 30%.

Le Sokalan CP 45 est un copolymère partiellement neutralisé de l'acide acrylique et du sel de sodium de l'anhydride maléique. Le Sokalan CP 5 est classé dans les agents de suspension et d'anti-redéposition. Cet agent de suspension possède une faible hygroscopicité. Un autre sel adjuvant de détergence est le Sokalan CP 5 ayant un poids moléculaire de 70 000 qui est une version complètement neutralisée du CP 45. Un objectif est d'utiliser des agents de suspension et d'anti-redéposition ayant une faible hygroscopicité. Des polyacides copolymérisés ont cette propriété, en particulier lorsqu'ils sont neutralisés partiellement. L'Acusol 64 ND de Rohm Haas est un autre agent de suspension utile.

Les silicates de métal alcalin sont des agents anti-corrosion utiles qui ont pour fonction de rendre la composition anti-corrosive de façon à minimiser les dégradations des couverts et celles des pièces des lave-vaisselle automatiques. Les silicates de sodium préférés sont ceux ayant un rapport $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ de 1:1 à 1:2,4. Des silicates de potassium de mêmes rapports peuvent également être utilisés. Les silicates de métal alcalin préférés, sont le disilicate de sodium et le métasilicate de sodium.

Une autre classe d'adjuvants de détergence

utiles sont les aluminosilicates insolubles dans l'eau, à la fois de type cristallin et amorphe. Des zéolites cristallines variées (c'est-à-dire des aluminosilicates) sont décrites dans le brevet britannique 1,504,168, dans le brevet US 4,409,136 et les brevets canadiens 1,072,835 et 1,087,477. Un exemple de zéolites amorphes utiles dans le cadre de cette invention peut être trouvé dans le brevet belge NO 835,351. Les zéolites ont généralement la formule



où x représente 1, y représente de 0,8 à 1,2 et de préférence 1, z représente de 1,5 à 3,5 ou plus et de préférence de 2 à 3 et w représente de 0 à 9, de préférence de 2,5 à 6 et M est de préférence le sodium. Une zéolite particulière est le type A ou de structure similaire, le type 4A étant particulièrement préféré. Les aluminosilicates préférés ont des capacités d'échange d'ions calcium de 200 milliéquivalents par g ou plus, par exemple 400 meq/g.

On peut utiliser n'importe quel agent anti-mousse compatible. Des agents anti-mousse préférés sont des agents anti-mousse à base de silicones. Ceux-ci sont les polysiloxanes alkylés et comprennent les polydiméthylsiloxanes, les polydiéthylsiloxanes, les polydibutylsiloxanes, les phényl méthyl siloxanes, les silices triméthylsilanées et les silices triéthylsilanées. Un agent anti-mousse approprié est le Silicone TP-201, d'union Carbide. D'autres agents anti-mousse appropriés sont les silicones DB 700 et DB 100 utilisés à raison de 0,2 à 1,0 % en poids, le stéarate de sodium utilisé à une concentration de 0,5 à 1,0% en poids, et le LPK n 158 (ester phosphorique) commercialisé par Hoechst, utilisé à une

concentration de 0% à 1,5% en poids de préférence 0,1 à 1% en poids.

Les parfums qui peuvent être utilisés comprennent des parfums de citron et autres essences naturelles. On peut utiliser également tout pigment opacifiant qui est compatible avec les autres composants de la formulation détergente. Un opacifiant utile et préféré est le dioxyde de titane à une concentration de 0 à 1,0 % en poids.

Un aspect important de la présente invention est de conserver l'eau libre (eau qui n'est pas chimiquement liée) de la composition détergente à un niveau minimum. L'eau absorbée et l'eau adsorbée sont deux types d'eau libre et comprennent l'eau libre habituellement rencontrée dans les compositions détergentes. L'eau libre a pour effet de désactiver les enzymes.

La composition détergente de la présente invention peut également comprendre un agent de blanchiment de type peroxyde à une concentration de 0 à 20% en poids, de préférence de 0,5 à 17% en poids, et encore mieux de 1 à 14% en poids. Les agents de blanchiment à base d'oxygène qui peuvent être utilisés sont les perborate et percarbonate de métal alcalin, l'acide perphthalique, perphosphate, et le monopersulfate de potassium. Un composé préféré est le perborate de sodium monohydraté ou dihydraté. L'agent de blanchiment à base de peroxyde est utilisé de préférence en association avec un activateur à une concentration de 1 à 5% en poids. Des activateurs appropriés sont ceux décrits dans les brevets US NO 4 264 466 ou dans la colonne 1 du brevet US NO 4 430 244. Les composés polyacétylés sont des activateurs préférés. Des activateurs appropriés sont en outre la tétraacétyl-éthylène diamine ("TAED"), le pentaacétyl glucose et le benzoate-acétate d'éthylidine.

L'activateur interagit généralement avec le composé à base de peroxyde pour former un agent de blanchiment de type peracide dans l'eau de lavage.

5 La formulation détergente contient également un mélange d'une enzyme protéase et d'une enzyme amylase et de façon facultative une lipase qui sert à attaquer et éliminer les résidus organiques sur les verres, les assiettes, les marmites, les casseroles, et les couverts. Les enzymes lipolytiques peuvent également être utilisées
10 dans la composition détergente en poudre pour lave-vaisselle automatique de l'invention. Les enzymes protéolytiques éliminent les résidus protéiques, les enzymes lipolytiques, les résidus gras et les enzymes amylolytiques les amidons. Les enzymes protéolytiques comprennent les
15 enzymes protéases subtilisine, broméline, papaïne, trypsine et pepsine. Les enzymes amylolytiques incluent les enzymes alpha-amylases. Les enzymes lipolytiques comprennent les enzymes lipases. L'enzyme amylase préférée est disponible sous la marque Maxamyl, dérivée de Bacillus
20 lichénigormis fournie par de Gist-Brocades, des Pays-Bas, sous forme de granulés ayant une activité d'environ 5.000 UAT/g. L'enzyme protéase préférée est disponible sous les marques Maxapem 15, 20, 30 ou Maxapem 42 (PEM 42), dérivées de Bacillus alcalophilus, et sont des enzymes protéolytiques mutantes fortement alcalines, commercialisées par
25 Gist-Brocades, Pays-Bas, sous forme de granulés (activité d'environ 15, 20, 30 ou 40 UPM/g).

Des activités enzymatiques préférées par lavage sont de 10 à 100 UPM/g pour le Maxapem et 4 000 UAT/g pour
30 le Maxamyl 625. Une autre protéase préférée est disponible sous la marque Maxatase, et est dérivée d'une nouvelle souche de Bacillus désignée "PB 92", dont une culture a été déposée au Laboratoire de Microbiologie de l'Univer-

sité de Delft et a le numéro R 60, et est commercialisée par Gist-Brocades sous forme de granulés (activité d'environ 440 KUD/g). Des activités enzymatiques préférées sont de 200 à 700 KUD/g par lavage pour le Maxatase. Le rapport pondéral de l'enzyme protéolytique à l'enzyme amylolytique dans la composition détergente en poudre pour lave-vaisselle automatique selon l'invention est compris entre 8/1 et 1/1, et de préférence 4,5/1 à 1,1/1.

La composition détergente de la présente invention peut avoir une composition relativement large. L'agent tensioactif peut constituer de 0 à 15% en poids de la composition, de préférence de 0,1 à 15% et encore mieux 1 à 12% en poids. L'agent de suspension des salissures qui est de préférence un copolymère d'acide acrylique peut être présent en des quantités allant de 0 à 20% en poids, de préférence 3 à 15% en poids et encore mieux de 5 à 15% en poids. L'agent anti-mousse est présent en quantité allant de 0 à 1,5% en poids de préférence de 0,1 à 1,2% en poids, et encore mieux de 0,3 à 1% en poids. L'adjuvant de détergence qui est de préférence un tripolyphosphate de métal alcalin et/ou un pyrophosphate de métal alcalin est présent en quantité de 2 à 40% en poids, de préférence 4 à 40% en poids et encore mieux 5 à 35% en poids. Cependant, pour une formulation concentrée, le tripolyphosphate de métal alcalin est présent en une quantité de 10 à 65% en poids, de préférence de 15 à 65% en poids et encore mieux de 15 à 62% en poids. Le système adjuvant de détergence peut également contenir un polymère à bas poids moléculaire, de type polyacrylate, à une concentration de 1 à 20% en poids, de préférence 1 à 17% en poids ; et mieux de 2 à 14% en poids.

Le silicate alcalin, qui est un inhibiteur de corrosion, et de préférence le disilicate de sodium, est

présent en quantité de 0 à 30% en poids, de préférence de 3 à 30% en poids et encore mieux de 4 à 28% en poids.

5 L'opacifiant est présent en quantité de 0 à 1% en poids, de préférence 0,1 à 7% en poids, et encore mieux 0,4% en poids.

10 Les enzymes sont présentes sous forme de granulés, fournis par Gist Brocades à une concentration de 0,8 à 22% en poids, de préférence 0,9 à 20% en poids et mieux encore de 1,0 à environ 18% en poids. Les granulés d'enzymes protéase sont présents dans les compositions pour lave-vaisselle automatique à des concentrations de 0,5 à 15% en poids, de préférence 0,7 à 13% en poids et encore mieux 0,8 à 11% en poids. Les granulés d'enzyme amylase sont présents à des concentrations de 0,3 à 8% en poids, 15 de préférence 0,4 à 7% en poids et encore mieux 0,5 à 6% en poids. Les granulés d'enzymes lipase sont présents à des concentrations allant de 0,0 à 8,0% en poids de la composition détergente. Une enzyme lipase préférée est Lipolas 100 T de NOVO Nordisk, Danemark. Les enzymes 20 lipases sont spécialement bénéfiques pour réduire les résidus gras et les problèmes de formation de pellicules sur les verres et la vaisselle qui y sont associés. Une autre enzyme lipase utile est Amanéo PS, fournie par Amanéo International Enzyme Co. Inc.

25 D'autres composants tels que des parfums sont présents à raison de 0,1 à environ 5% en poids de la composition détergente.

30 Une méthode de production de la formulation détergente en poudre consiste tout d'abord à vaporiser et à absorber le tensioactif non ionique sur les sels adjuvants de détergence de type phosphate et carbonate et à mélanger intensivement dans un tambour rotatif. Le sel adjuvant de détergence absorbé est alors mis à vieillir

pendant la nuit pour absorber complètement le tensioactif non ionique et former une poudre apte à s'écouler librement qui est ensuite mélangée avec le sulfate et le silicate de sodium dans un mélangeur à double manchon. 5
Finalement, les granulés d'enzymes sont ajoutés et mélangés intensivement pour former une poudre détergente apte à s'écouler librement. Une autre méthode de fabrication de la formulation détergente en poudre ayant une densité apparente de 0,9 consiste à vaporiser à sec par tout moyen 10 approprié le tensioactif non ionique et l'agent anti-mousse sur un composé de blanchiment à base de perborate et le sel adjuvant de détergence. Ces substances vaporisées à sec peuvent être utilisées immédiatement mais il est préférable de les mettre à vieillir pendant 24 heures. 15
Les substances vaporisées à sec sont alors mélangées à sec dans tout mélangeur approprié connu tel qu'un mélangeur à tambour à une température proche de la température ambiante avec les autres ingrédients de la composition jusqu'à ce qu'un mélange homogène soit obtenu.

20 Les compositions de la présente invention peuvent également être obtenues sous forme de poudre de basse densité conformément au procédé décrit dans US 4 931 203, dans lequel, ces poudres ont une densité apparente inférieure d'un tiers à la densité apparente des poudres 25 standards qui ont une densité apparente de 1,0kg/litre.

Les compositions détergentes concentrées non ioniques en poudre pour lave-vaisselle automatique de la présente invention se dispersent facilement dans l'eau du lave-vaisselle. Les lave-vaisselle domestiques utilisés à 30 l'heure actuelle ont une capacité de 80cm³ ou 90 grammes de détergent. Dans une utilisation normale, par exemple pour une charge complète d'assiettes sales, 60 grammes de poudre détergente sont normalement utilisés.

Selon la présente invention, il suffit d'utiliser 33 grammes de la composition détergente concentrée, alors que pour les compositions détergentes en poudre standard, il est nécessaire d'utiliser environ 50cm³ ou environ 50 grammes. Le fonctionnement normal d'un lave-vaisselle automatique peut comprendre les étapes ou cycles suivants: lavage, cycles de rinçage avec eau froide/chaude et cycles de rinçage avec eau chaude. La totalité des cycles de lavage et rinçage nécessite 60mn. La température de l'eau de lavage est de 40°C à 65°C et la température de l'eau de rinçage est de 55°C à 65°C. Les cycles de lavage et rinçage utilisent environ 4 à 7,5 litres d'eau pour un cycle de lavage et environ 4 à 7,5 litres d'eau pour le cycle de rinçage à chaud.

Les compositions détergentes concentrées en poudre pour lave-vaisselle automatique montrent d'excellentes propriétés de nettoyage et en raison de la forte concentration du détergent de la composition, le détergent n'est pas totalement consommé pendant le cycle de lavage ou totalement éliminé pendant le cycle de rinçage, de telle manière qu'il reste une quantité suffisante de détergent pendant le cycle de rinçage pour améliorer de façon substantielle le rinçage. La vaisselle lavée et séchée est exempte de trace, dépôt ou pellicule indésirables, dus à l'utilisation d'eau dure dans le cycle de rinçage.

La composition détergente en poudre de l'invention peut comprendre en plus des composants mentionnés ci-dessus des agents anti-incrustation, des agents de blanchiment à base d'oxygène, des activateurs d'agents de blanchiment et des agents séquestrants.

Exemple 1

Composition détergente en poudre de densité standard pour lave-vaisselle automatique.

5 Un détergent en poudre de densité standard, à solubilité élevée et apte à s'écouler librement pour lave-vaisselle automatique a été obtenu en absorbant un tensioactif non ionique (Union Carbide Tergitol MDS-42) sur
10 du tripolyphosphate de sodium très absorbant. Du silicate de sodium très absorbant (PQ Corporation HS240), du sulfate de sodium granulaire (Kerr-McGee Corporation Trona), du carbonate de sodium granulaire (Allied Chemical dense soda ash) ont également été nécessaires pour conférer au détergent les propriétés d'écoulement libre et de
15 solubilité élevée nécessaires. Le produit a été obtenu en mélangeant à sec tous les ingrédients.

TABLEAU I

Ingrédients	Concentration (% poids)
-----	-----
5 Tripolyphosphate de sodium (Oxychem HRS 3342)	36
Sulfate de sodium anhydre Trona. Gran.	26
Carbonate de sodium anhydre Allied Dense	22
10 Silicate de sodium hydraté PQHS 240	12
Tensioactif non ionique	4
Maxapem CX 30 MPU -Gist Brocades	0
15 Maxamyl P 5000-Gist Brocades	0

Des quantités déterminées de Maxapem 30 et Maxamyl ont été incorporées dans la formulation en poudre ADD, comme exemplifié au Tableau I en remplaçant une quantité équivalente de sulfate de sodium dans le produit. Les autres ingrédients et les quantités étaient identiques dans le produit.

Le produit fini a été mis à vieillir pendant une période de deux jours pour obtenir une belle poudre sèche s'écoulant librement. Le produit a été testé en employant une dose de 50g, et en utilisant le test ASTM des "taches et pellicules", combiné avec des salissures à base d'oeuf dénaturé (jaune d'oeuf dénaturé avec une solution de CaCl_2 2,5M) et des substrats salis avec de la farine d'avoine cuite, et comparé avec une poudre ADD ne contenant pas d'enzyme et contenant un agent de blanchiment et CASCADE,

5 une poudre ADD commerciale (dose de 50g) et PALMOLIVE
AUTOMATIC, un liquide ADD du commerce (dose de 80g). Les
tests des performances au nettoyage ont été effectués avec
des températures de cycles de lavage de 49°C en utilisant
l'eau du robinet (environ 115ppm de dureté).

TABLEAU II

10 Test en lave-vaisselle automatique (produit avec
enzyme c. Produit sans enzyme c. Produit à base d'agent de
blanchiment) avec de l'eau du robinet à une température de
cycle de lavage de 49°C

15

20

25

Produits de lavage pour lave-vaisselle	Enzyme conc.		Dose (g)	Résultats (%)	
	Maxapem 30	Maxamyl		Oeuf dénaturé	Bouillie d'avoine cuite
1	0	0	50	6,5	60
2	0	1	50	30,5	99,5
3	2	0	50	98,0	60,0
4	2	1,5	50	99,0	99,5
5	2	0,5	50	95,0	98,5
6	1,5	0,25	50	94,0	95,5
7	1	0,5	50	93,0	100,0
8	1	0,25	50	94,5	100,0
9	1	0,25	50	68,5	100,0
Poudre ADD11614-90B (contenant 1,2% de Cl en moyenne)			50	91,5	60,0
Poudre CASCADE (1% de Cl en moyenne)			50	63,0	60,0
Liquide Palm. Auto (1% de Cl en moyenne)			80	91,0	60,0

Le produit ADD sans enzyme (1) ne permettait pratiquement pas de nettoyer des salissures à base d'oeuf et d'amidon, tandis que l'incorporation de Protein Engineered 42 Maxacal et Maxamyl a contribué à éliminer totalement les saletés à base d'oeuf et d'amidon respectivement. Les poudres contenant des enzymes (à la fois Maxapem 30 et Maxamyl) (2-9) étaient plus performantes que les poudres ADD contenant un agent de blanchiment chloré, tel que PADD 11614-90B, CASCADE, une poudre commerciale et PALMOLIVE AUTOMATIC, un produit liquide du commerce, pour le nettoyage des salissures à base d'oeuf et d'amidon.

TABLEAU III

15

Produits lave-vaisselle automatique, résultats du teste ASTM des "tâches/pellicules", dureté de l'eau 300ppm, température du cycle de lavage 49°C.

Produits pour lave-vaisselle automatique	Résultats Test tâches/pellicules
5 Poudre lave-vaisselle (3)	1er cycle A3 2e cycle A3 3e cycle A3,4 4e cycle A2,3
10 Poudre ADD 11614-90B (avec agent de blanchiment chloré)	1er cycle B5 2e cycle B5 3e cycle B5 4e cycle B3,4
15 Poudre CASCADE (avec agent de blanchiment chloré)	1er cycle A5 2e cycle A6 3e cycle AB6 4e cycle A3
20 Liquide PALMOLIVE AUTOMA- TIC (avec agent de blan- chiment chloré)	1er cycle BC3,4 2e cycle CD4 3e cycle D4,5 4e cycle DE2,3

Echelle des tâches

A bon - pas de tâches

B très peu de tâches

25

C environ 25% de surface tachée

D environ 50% de surface tachée

E tâches excessives

	Echelle des pellicules	1 pas de pellicule
		2 fine pellicule
		3 pellicule apparente
5		4 pellicule significative
		5 pellicule excessive

Exemple 2

La formulation concentrée suivante a été obtenue
conformément au procédé décrit dans US 4 931 203.

TABLEAU IV

	Ingrédients	Concentration (%)
15	Billes de tripolyphosphate sodique D CP 151-627	61,00
	Carbonate de sodium (Allied Chemical Dense Soda Ash)	10,00
20	Métasilicate de sodium (1 Na ₂ O: 1 SiO ₂ , PQ Metsobeads 2048)	6,00
	Silicate de sodium (1 Na ₂ O: 1 SiO ₂ , PQ Britesil LD 24)	12,00
	Tensioactif non ionique (Union Carbide Tergitol MDS-42)	6,00
25	Maxapem CX30 (Gist Brocades)	1,50
	Maxamyl P5000 (Gist Brocades)	

Le produit fini est mis à vieillir pendant deux
jours pour obtenir une belle poudre sèche s'écoulant
librement.

Des essais en laboratoire des compositions de l'exemple 2 ont été réalisés en utilisant des saletés de nature variée. Ceci a été réalisé pour montrer les différences entre les formulations prototypes. Des saletés à base d'oeuf ont été préparées en mélangeant du jaune d'oeuf avec une quantité équivalente d'une solution de chlorure de calcium 2,5N. Ce mélange a été appliqué sur la surface utilisable d'assiettes en porcelaine de 20cm de diamètre sous forme d'un film mince. Les assiettes ont été mises à vieillir pendant une nuit à une humidité relative de 50%. Les saletés à base de farine d'avoine ont été préparées en faisant bouillir 24g de Quaker Oats dans 400ml d'eau courante pendant dix minutes. Trois grammes de ce mélange ont été dispersés sous forme d'un film fin sur une assiette en porcelaine de 20cm. Les assiettes ont été mises à vieillir pendant deux heures à 80°C. Elles ont été conservées au cours de la nuit à température ambiante. Deux assiettes, chacune avec de l'oeuf et de la farine d'avoine ont été utilisées par lavage. Les assiettes ont été placées dans les mêmes positions dans le lave-vaisselle. 33g du détergent ont été utilisés sous forme de dose unique par lavage. Toutes les assiettes ont été notées en mesurant le pourcentage de surface nettoyée. Les résultats du test de lavage avec des saletés variées sont reportés ci-dessous. Les résultats reportés au Tableau V sont des moyennes sur deux essais au moins. Les résultats moyens reflètent les performances moyennes obtenues dans 3 types d'eau différents. Le produit a été testé, à raison d'une dose de 33g en utilisant le test ASTM D3556-79 des "tâches et pellicules" combiné avec des salissures à base d'oeuf dénaturé (jaune d'oeuf dénaturé avec une solution de CaCl_2 2,5M) et comparé avec une dose de 50g de produit en poudre du commerce. La poudre ADD prototype contenant des enzymes

a permis d'éliminer totalement les salissures à base d'oeuf et la majorité des salissures à base de farine d'avoine, tandis que CASCADE, une poudre du commerce n'a pratiquement pas permis d'éliminer les salissures à base d'oeuf et de farine d'avoine.

TABLEAU V

Test de nettoyage, produit à base d'enzyme contre produit sans enzyme.

Produit	Dose	% nettoyage	
		Oeuf dénaturé	Bouillie d'avoine cuite
Produit ADD concentré (Ex.2)	33g	100%	100%
Poudre CASCADE (Produit du commerce)	50g	40%	50%

Exemple 3

Composition détergente en poudre de densité standard pour lave-vaisselle automatique.

Un détergent en poudre, à solubilité élevée et apte à s'écouler librement pour lave-vaisselle automatique a été obtenu en absorbant un tensioactif non ionique (Union Carbide Tergitol MDS-42) sur du tripolyphosphate de sodium très absorbant. Du silicate de sodium très absorbant (PQ Corporation HS240), du sulfate de sodium

granulaire (Kerr-McGee Corporation Trona), du carbonate de sodium granulaire (Allied Chemical dense soda ash) ont également été nécessaires pour conférer au détergent les propriétés d'écoulement libre et de solubilité élevée nécessaires. Le produit a été obtenu en mélangeant à sec tous les ingrédients.

TABLEAU VI

10	Ingrédients	Concentration (% poids)
	-----	-----
	Tripolyphosphate de sodium (Oxychem HRS 3342)	36
15	Sulfate de sodium anhydre Trona. Gran.	26
	Carbonate de sodium anhydre Allied Dense	22
	Silicate de sodium hydraté PQHS 240	12
20	Tensioactif non ionique - Tergitol MDS-42	4
	Maxatase - Gist Brocades	0
	Maxamyl P 5000-Gist Brocades	0
25		

Des quantités déterminées de Maxatase P440 000 et Maxamyl P5000, en granulés ont été incorporées dans la formulation en poudre ADD, comme exemplifié au Tableau VI en remplaçant une quantité équivalente de sulfate de sodium dans le produit. Les autres ingrédients et les

30

quantités étaient identiques dans le produit.

Le produit fini a été mis à vieillir pendant une période de deux jours pour obtenir une belle poudre sèche s'écoulant librement. Le produit a été testé en employant une dose de 50g, et en utilisant le test ASTM des "taches et pellicules", combiné avec des salissures à base d'oeuf dénaturé (jaune d'oeuf dénaturé avec une solution de CaCl_2 2,5M) et des substrats salis avec de la farine d'avoine cuite, et comparé avec une poudre ADD ne contenant pas d'enzyme et contenant un agent de blanchiment et CASCADE, une poudre ADD commerciale (dose de 50g) et PALMOLIVE AUTOMATIC, un liquide ADD du commerce (dose de 80g). Les tests des performances au nettoyage ont été effectués avec des températures de cycles de lavage de 49°C en utilisant l'eau du robinet (environ 115ppm de dureté).

TABLEAU VII

Test en lave-vaisselle automatique (produit avec enzyme c. Produit sans enzyme c. Produit à base d'agent de blanchiment) avec de l'eau du robinet à une température de cycle de lavage de 49°C

25

Produits de lavage pour lave-vaisselle	Enzyme conc.		Dose (g)	Résultats (%)	
	Maxapem 30	Maxamyl		Oeuf dénaturé	Bouillie d'avoine cuite
1	0	0	50	7,5	60
2	0	1	50	32,5	99
3	2	0	50	95,0	60,0
4	2	1,5	50	98,5	99,5
5	2	0,5	50	95,0	98,5
6	1,5	0,25	50	96,0	96,0
7	1	0,5	50	96,0	100,0
8	1	0,25	50	95,0	100,0
9	1	0,25	50	70,5	100,0
Poudre ADD11614-90B (contenant 1,2% de Cl en moyenne)			50	91,5	60,0
Poudre CASCADE (1% de Cl en moyenne)			50	63,0	60,0
Liquide Palm. Auto (1% de Cl en moyenne)			80	91,0	60,0

Le produit ADD sans enzyme (1) ne permettait pratiquement pas de nettoyer des salissures à base d'oeuf et d'amidon, tandis que l'incorporation de Maxatase et Maxamyl a contribué à éliminer totalement les saletés à base d'oeuf et d'amidon respectivement. Les poudres contenant des enzymes (à la fois Maxatase 30 et Maxamyl) (2-9) étaient plus performantes que les poudres ADD contenant un agent de blanchiment chloré, tel que PADD 11614-90B, CASCADE, une poudre commerciale et PALMOLIVE AUTOMATIC, un produit liquide du commerce, pour le nettoyage des salissures à base d'oeuf et d'amidon.

TABLEAU VIII

15

Produits lave-vaisselle automatique, résultats du teste ASTM des "tâches/pellicules", dureté de l'eau 300ppm, température du cycle de lavage 49°C.

Produits pour lave-vaisselle automatique	Résultats Test tâches/pellicules
5 Poudre lave-vaisselle (3)	1er cycle A3 2e cycle A3 3e cycle A3,4 4e cycle A2,3
10 Poudre ADD 11614-90B (avec agent de blanchiment chloré)	1er cycle B5 2e cycle B5 3e cycle B5 4e cycle B3,4
15 Poudre commerciale (avec agent de blanchiment chlo- ré)	1er cycle A5 2e cycle A6 3e cycle AB6 4e cycle A3
20 Liquide (avec agent de blanchiment chloré)	1er cycle BC3,4 2e cycle CD4 3e cycle D4,5 4e cycle DE2,3

Echelle des tâches	A bon - pas de tâches
	B très peu de tâches
	C environ 25% de surface tâchée
25	D environ 50% de surface tâchée
	E tâches excessives

39

Echelle des pellicules 1 pas de pellicule
 2 fine pellicule
 3 pellicule apparente
 4 pellicule significative
 5 pellicule excessive

5

Exemple 4

La formulation concentrée suivante a été obtenue conformément au procédé décrit dans US 4 931 203.

10

TABLEAU IX

Ingrédients	Concentration (%)
Billes de tripolyphosphate sodique D CP 151-627	61,00
Carbonate de sodium (Allied Chemical Dense Soda Ash)	10,00
Métasilicate de sodium (1 Na ₂ O: 1 SiO ₂ , PQ Metsobeads 2048)	6,00
Silicate de sodium (1 Na ₂ O: 1 SiO ₂ , PQ Britesil LD 24)	12,00
Tensioactif non ionique (Union Carbide Tergitol MDS-42)	6,00
Maxatase P440 000 (Gist Brocades)	1,50
Maxamyl P5000 (Gist Brocades)	

15

20

25

Le produit fini est mis à vieillir pendant deux jours pour obtenir une belle poudre sèche s'écoulant librement.

30

Des essais en laboratoire des compositions de

l'exemple 2 ont été réalisés en utilisant des saletés de nature variée. Ceci a été réalisé pour montrer les différences entre les formulations prototypes. Des saletés à base d'oeuf ont été préparées en mélangeant du jaune d'oeuf avec une quantité équivalente d'une solution de chlorure de calcium 2,5N. Ce mélange a été appliqué sur la surface utilisable d'assiettes en porcelaine de 20cm de diamètre sous forme d'un film mince. Les assiettes ont été mises à vieillir pendant une nuit à une humidité relative de 50%. Les saletés à base de farine d'avoine ont été préparées en faisant bouillir 24g de Quaker Oats dans 400ml d'eau courante pendant dix minutes. Trois grammes de ce mélange ont été dispersés sous forme d'un film fin sur une assiette en porcelaine de 20cm. Les assiettes ont été mises à vieillir pendant deux heures à 80°C. Elles ont été conservées au cours de la nuit à température ambiante. Deux assiettes, chacune avec de l'oeuf et de la farine d'avoine ont été utilisées par lavage. Les assiettes ont été placées dans les mêmes positions dans le lave-vaisselle. 33g du détergent ont été utilisés sous forme de dose unique par lavage. Toutes les assiettes ont été notées en mesurant le pourcentage de surface nettoyée. Les résultats du test de lavage avec des saletés variées sont reportés ci-dessous. Les résultats reportés au Tableau IX sont des moyennes sur deux essais au moins. Les résultats moyens reflètent les performances moyennes obtenues dans 3 types d'eau différents. Le produit a été testé, à raison d'une dose de 33g en utilisant le test ASTM D3556-79 des "tâches et pellicules" combiné avec des salissures à base d'oeuf dénaturé (jaune d'oeuf dénaturé avec une solution de CaCl_2 2,5M) et comparé avec une dose de 50g de produit en poudre du commerce. La poudre ADD prototype contenant des enzymes a permis d'éliminer totalement les salissures à base

d'oeuf et la majorité des salissures à base de farine d'avoine, tandis que la poudre du commerce n'a pratiquement pas permis d'éliminer les salissures à base d'oeuf et de farine d'avoine.

5

TABLEAU X

Test de nettoyage, produit à base d'enzyme contre produit sans enzyme.

10

Produit	Dose	% nettoyage	
		Oeuf dénaturé	Bouillie d'avoine cuite
Produit ADD concentré (Ex.2)	33g	100%	100%
Poudre CASCADE (Produit du commerce)	50g	40%	50%

15

20

REVENDEICATIONS

1. Composition détergente en poudre pour le lavage de la vaisselle comprenant en pourcentage, en poids :
- 1 à 20,0% d'un polyacrylate à bas poids moléculaire
 - 5 - 3,0 à 30,0% d'un silicate de métal alcalin,
 - 1 à 12,0% d'un agent tensioactif non ionique,
 - 10,0 à 65,0% d'un adjuvant de détergence, de type phosphate
 - 0 à 1,5% d'un agent anti-mousse,
 - 10 - 0,5 à 15% d'une protéase, et
 - 0,3 à 8,0% d'une amylase, le pH de la composition étant inférieur à 11,0.
2. Composition détergente en poudre pour le lavage de la vaisselle selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle a une teneur en eau libre inférieure à 8%, en poids.
3. Composition détergente en poudre pour le lavage de la vaisselle selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre une lipase.
- 20
4. Composition détergente en poudre selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle a une densité apparente inférieure à 0,7 kg/l.
5. Composition détergente en poudre pour le lavage de la vaisselle selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend un ou plusieurs adjuvants choisis parmi les agents anti-incrustation, les agents de blanchiment à base d'oxygène, les activateurs d'agent de blanchiment, les agents séquestrants, les agents anti-corrosion, les agents anti-mousse, les opacifiants et les parfums.
- 25
- 30
6. Composition détergente en poudre pour le lavage de la vaisselle selon l'une quelconque des revendications

précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend un perborate de métal alcalin.

5 7. Composition détergente en poudre pour le lavage de la vaisselle selon la revendication 6, caractérisée en ce qu'elle comprend un activateur du perborate de métal alcalin.

10 8. Composition détergente en poudre pour le lavage de la vaisselle selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend de 0,1 à 1,2% en poids d'un agent anti-mousse.

15 9. Composition détergente en poudre pour le lavage de la vaisselle selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ladite protéase est le Maxacal et ladite amylase le Maxamyl, le rapport pondéral de ladite protéase à ladite amylase étant de 4,5/1 à environ 1,1/1 et le pH de la composition détergente étant inférieur à 10,5.

20 10. Composition détergente en poudre pour le lavage de la vaisselle selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ladite protéase est le Maxatase et ladite amylase le Maxamyl, le rapport pondéral de ladite protéase à ladite amylase étant de 5/1 à 1,1/1, le pH de ladite composition détergente étant inférieur à 10,5.

25 11. Procédé pour laver la vaisselle dans un lave-vaisselle automatique, comprenant le lavage de ladite vaisselle à des températures de 40°C à 65°C au moyen d'une composition détergente telle que définie dans l'une quelconque des revendications précédentes.