

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 23.10.01.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la demande : 25.04.03 Bulletin 03/17.

56 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

71 Demandeur(s) : RHODIA POLYAMIDE INTERMEDIATES Société par actions simplifiée — FR.

72 Inventeur(s) : JOUBERT DANIEL, ROCHE ERIC, CARVALHO QUINTINO et AUBAY ERIC.

73 Titulaire(s) :

74 Mandataire(s) : RHODIA SERVICES.

54 FORMULATION SOLIDE BICOMPOSANT POUR LE LAVAGE AUTOMATIQUE DE LA VAISSELLE ET PROCEDE DE LAVAGE AUTOMATIQUE DE LA VAISSELLE.

57 Formulation détergente solide bicomposant pour lavage de la vaisselle en machine, comprenant:  
. une partie lessivielle (W) sous forme solide susceptible de former un bain lessiviel aqueux de pH de 8 à 12, et  
. une partie anticalcaire acide (A) sous forme solide susceptible de former un bain aqueux de pH de 3, 5 à 6, 5, préalablement à la formation dudit bain lessiviel,  
ce lorsque ladite formulation est mise en oeuvre dans les conditions d'usage de la machine à laver la vaisselle.

FR 2 831 180 - A1



**FORMULATION SOLIDE BICOMPOSANT POUR LE LAVAGE  
AUTOMATIQUE DE LA VAISSELLE ET PROCEDE DE LAVAGE  
AUTOMATIQUE DE LA VAISSELLE**

5           La présente invention a pour objet une formulation détergente solide bicomposant pour le lavage de la vaisselle en machine automatique domestique ou collective, ainsi que le procédé mettant en œuvre ladite formulation ; la formulation ou le procédé de l'invention présente l'avantage d'éviter le phénomène de dépôt de précipités calciques (« filming »), ainsi que  
10 de présenter un effet curatif de détartrage de la vaisselle et des éléments chauffants et des parois intérieures de la machine.

          Le phénomène de « filming calcaire » (voile ou dépôt sur la vaisselle), qui nuit particulièrement à l'aspect de la vaisselle (et à son hygiène), notamment pour les articles en verre, est un phénomène cumulatif qui devient visible  
15 après plusieurs lavages consécutifs des mêmes articles de vaisselle (en général après 3 à 10 lavages selon la dureté de l'eau utilisée).

          Ce phénomène est dû à la précipitation des sels calciques insolubles, notamment du carbonate de calcium à partir du bicarbonate de calcium, sous les actions disjointes ou conjointes de l'élévation de température au cours du  
20 lavage et des rinçages, ainsi que du pH alcalin de la phase de lavage ; les compositions sont en effet alcalines pour des nécessités de performance de lavage et de non corrosion des matériaux.

          La détection visuelle du « filming » par accumulation de lavages s'explique par un phénomène classique de nucléation/croissance des cristaux  
25 de sels de calcium et/ou de magnésium.

          Il pourrait être envisagé d'enrayer ce phénomène cumulatif de filming en détruisant les nucléis de sels de calcium et/ou de magnésium avant qu'ils ne croissent et ne deviennent visibles, par traitement des articles couverts de nucléis par une solution acide capable de redissoudre ces nucléis à l'état de  
30 sels solubles, ce entre le cycle de rinçage et le cycle de séchage du programme de l'appareil de lavage. L'inconvénient d'un tel procédé est sa complexité, qui nécessite l'usage d'au moins deux produits distincts à mettre en œuvre dans deux phases séparées du programme de l'appareil de lavage de la vaisselle.

35           La demanderesse a trouvé que le problème de « filming » pouvait être résolu en insérant une phase de traitement acide avant le cycle de lavage principal alcalin, par mise en œuvre d'une formulation détergente unique dans une phase unique du programme habituel de l'appareil automatique de lavage

de la vaisselle. Un autre avantage de l'invention consiste en ce que ladite formulation et le procédé sont efficaces même en eau dure.

Des tablettes détergentes pour lavage en machine comprenant un cœur détergent compacté enrobé d'acide adipique ou d'acide dicarboxylique en C<sub>8</sub>-  
5 C<sub>13</sub>, ont déjà été proposées, ce afin de former une barrière à l'humidité et d'améliorer la stabilité de certains additifs du cœur détergent, comme les agents de blanchiment et les enzymes (EP-A-846 754, EP-A- 846 755, EP-A-846 756). La quantité d'acide que représente cet enrobage ne dépasse pas 10% du poids total de la tablette.

10 Des doses unitaires de composition détergente conditionnées dans un sachet divisé en deux compartiments distincts pour le lavage du linge en machine ont déjà été proposées (NL-B- 170 308). Ledit sachet comprend :

- un compartiment « acide » renfermant un acide solide susceptible de former des sels hydrosolubles et/ou des complexes de calcium et de  
15 magnésium, ledit compartiment étant confectionné en un matériau perméable à l'eau froide susceptible de libérer l'acide pour former un milieu de pH de 2 à 5 ;
- et un compartiment « alcalin » renfermant un carbonate de métal alcalin et une composition nettoyante, ledit compartiment étant  
20 confectionné totalement ou partiellement en un matériau susceptible de devenir perméable à l'eau ou de se rompre à une température de 40 à 60°C, pour libérer le carbonate et la composition nettoyante et former un bain de pH de 9 à 10,5 avant que la température n'atteigne 60°C.

25 Un premier objet de l'invention consiste en une formulation détergente solide bicomposant pour lavage de la vaisselle en machine, comprenant :

- une partie lessivielle (W) sous forme solide susceptible de former un bain lessiviel aqueux de pH de 8 à 12, de préférence de 8 à 11 et
- une partie anticalcaire acide (A) sous forme solide susceptible de  
30 former un bain aqueux de pH de 3,5 à 6,5 , de préférence de 4,5 à 6, tout particulièrement de 5,2 à 6, préalablement à la formation dudit bain lessiviel,

ce lorsque ladite formulation est mise en œuvre dans les conditions d'usage (« working conditions ») de la machine à laver la vaisselle.

35 La partie lessivielle (W) sous forme solide de la formulation bicomposant de l'invention peut être constituée par toute composition détergente solide classique pour le lavage de la vaisselle en machine.

Elle peut se présenter sous forme d'une poudre, de perles ou de préférence de tablette.

Les pourcentages d'additifs de la partie lessivielle (W) mentionnés ci-après sont exprimés en poids de matière sèche par rapport au poids de composition détergente (partie lessivielle solide) exprimé en sec.

- 5
- Parmi les additifs usuels entrant dans les compositions détergentes solides classiques pour le lavage de la vaisselle en machine, on peut citer notamment
- des agents tensioactifs en quantité pouvant aller de 0,5 à 10 %, de préférence de l'ordre de 1 à 5 % ; parmi ceux-ci on peut citer :
- 10
- les agents tensioactifs anioniques (0 à 5%) du type savons de métaux alcalins (sels alcalins d'acides gras en C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>), sulfonates alcalins (alcoylbenzène sulfonates en C<sub>8</sub>-C<sub>13</sub>, alcoylsulfonates en C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>), alcools gras en C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub> oxyéthylénés et sulfatés, alkylphénols en C<sub>8</sub>-C<sub>13</sub> oxyéthylénés et sulfatés, les sulfosuccinates alcalins
- 15
- (alcoylsulfosuccinates en C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>)...
  - les agents tensioactifs non ioniques (0,2 à 5%) du type alcoylphénols en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> polyoxyéthylénés, alcools aliphatiques en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> polyoxyéthylénés et/ou polyoxypropylénés, les copolymères bloc oxyde d'éthylène - oxyde de propylène, les amides carboxyliques
- 20
- éventuellement polyoxyéthylénés ...
  - des agents améliorant les propriétés de surface des agents tensioactifs (« builders »), des agents alcalinisants, séquestrants ou des agents auxiliaires de nettoyage comme :
- 25
- les phosphates minéraux solubles de métaux alcalins, en particulier les tripolyphosphates de métaux alcalins (0 à 70%),
  - les métasilicates et silicates de métaux alcalins (0 à 30%)
  - les carbonates, bicarbonates ou sesquicarbonates de métaux alcalins, les tetraborates de métaux alcalins (0 à 50%)
- 30
- les cogranulés de silicates hydratés de métaux alcalins et de carbonates de métaux alcalins (sodium ou de potassium) riches en atomes de silicium sous forme Q2 ou Q3, décrits dans EP-A-488 868 (0 à 80%, de préférence de 20 à 80%) ;
- 35
- les phosphonates et aminophosphonates hydrosolubles (éthane 1-hydroxy-1, 1-diphosphonates, sels de méthylène diphosphonates, ...) comme ceux de la gamme BRIQUEST® de RHODIA (0 à 2%) ;
  - les sels hydrosolubles de polymères ou copolymères carboxyliques (0 à 10%) tels que les sels hydrosolubles d'acides polycarboxyliques de masse moléculaire de l'ordre de 2 000 à 100 000, obtenus par polymérisation ou

- 5 copolymérisation d'acides carboxyliques éthyléniquement insaturés tels que acide acrylique, acide ou anhydride maléique, acide fumarique, acide itaconique, acide mésaconique, acide citraconique, acide méthylènemalonique, et tout particulièrement les polyacrylates de masse
- 10 moléculaire de l'ordre de 2 000 à 10 000 (US-A-3 308 067), les copolymères d'acide acrylique et d'anhydride maléique de masse moléculaire de l'ordre de 5 000 à 75 000 (EP-A-66 915) ;
- les sels d'acides polyacétiques comme acide nitriloacétique, acide N,N-dicarboxyméthyl-2-aminopentane dioïque, acide éthylènediamine
  - 15 tétraacétique, acide diéthylènetriamine pentaacétique (0 à 10 %) ;
  - les sels solubles des acide citriques, acide gluconique ou acide tartrique (0 à 30%);
- des agents de blanchiment du type perborates, percarbonates associés ou non à des activateurs de blanchiment acétylés comme la N,N,N',N'-
  - 15 tétraacétyléthylènediamine (TAED) ou des produits chlorés du type des chloroisocyanurates (0 à 30 %) ;
  - des charges du type sulfate de sodium, chlorure de sodium à raison de 0 à 50 % du poids total de ladite composition exprimé en matière sèche ;
  - d'autres additifs divers comme des enzymes (jusqu'à 10 %), parfums,
  - 20 colorants, agents inhibiteurs de corrosion des métaux ...
  - des agents aidant à la compaction, comme les polyéthylèneglycols, ou à la désintégration des tablettes.

25 La partie lessivielle solide (W) de la formulation bicomposant de l'invention peut éventuellement comprendre en outre un agent permettant de retarder sa dissolution, ce afin de faciliter la formation préalable d'un bain acide anti-tartre.

Parmi les agents capables de retarder la dissolution de la partie lessivielle, on peut mentionner les sels d'acides gras peu solubles comme le stéarate de sodium ou de calcium ( 0 à 3%, de préférence de 0,5 à 1,5 %).

30 Lorsque la partie lessivielle (W) est sous forme de tablette, elle peut être obtenue de manière conventionnelle par pressage dans un moule de la quantité désirée d'une composition détergente particulière renfermant les différents constituants de la partie lessivielle. Les pressions de compactage usuelles se situent aux alentours de 20 à 25 kg/cm<sup>2</sup> . Une pression de

35 compactage légèrement supérieure, par exemple de 25 à 30 kg/cm<sup>2</sup>, peut permettre de retarder la dissolution de la partie lessivielle.

La partie anticalcaire acide (A) sous forme solide peut se présenter sous forme d'une poudre compactée ou non ; de préférence elle se présente sous

forme d'une ou de deux couches de poudre compactée adhérant à la partie lessivielle (W) sous forme de tablette décrite ci-dessus.

La partie anticalcaire (A) comprend principalement un agent anticalcaire acide solide (aa) présentant un point de fusion au moins égal à 80°C et une solubilité d'au moins 15g/l dans de l'eau de ville à sa température d'alimentation (de 5 à 25°C).

Parmi les agents anticalcaire acides (aa) pouvant être mis en œuvre, on peut mentionner les acides aliphatiques polycarboxyliques, dicarboxyliques en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> notamment, comme les acides oxalique, adipique, succinique, glutarique ou leurs mélanges, ainsi que les acides courants dans les détartrants ménagers comme les acides citrique, tartrique et sulfamique.

D'une manière préférentielle, l'agent anticalcaire (aa) est de l'acide adipique et/ou un mélange d'acides adipique, succinique et glutarique (AGS). Le point de fusion de l'acide adipique est de l'ordre de 150°C, sa solubilité est d'environ 20g/l dans de l'eau de ville à une température de l'ordre de 15 à 25°C, et d'environ 100g/l à une température de l'ordre de 60°C.

De manière préférentielle, la partie anticalcaire (A) comprend de 60 à 90% de son poids d'agent anticalcaire acide (aa).

Elle comprend en outre un ou plusieurs additifs autres solides, choisis notamment parmi ceux permettant de faciliter sa dissolution dans l'eau froide, de complexer les ions calcium ou de faciliter le compactage ou la désintégration de la partie calcaire.

Parmi ces additifs autres, on peut mentionner :

\* des agents désintégrants et/ou effervescents en quantité de l'ordre de 5 à 30% du poids de la partie anticalcaire (A), comme

- les hydrocolloïdes d'origine végétale hydrophiles et gonflant en présence d'eau, tels que l'amidon et ses dérivés, la carboxyméthylcellulose,
- l'acétate de sodium, l'urée, l'acide maléïque, l'acide citrique, l'acide carbamique, les sucres
- les bicarbonates de métaux alcalins, de sodium notamment,
- des polymères ou copolymères rétenteurs d'eau et gonflant au contact de l'eau, tels que les polyacrylates de métaux alcalins réticulés

\* des agents solubilisants capables d'améliorer la vitesse de dissolution de l'agent anticalcaire acide (aa), comme les polyéthylène glycols liquides de masse moléculaire inférieure à 800g/mol ou les polyéthylène glycols solides de masse moléculaire supérieure à 1000g/mol, en quantité de l'ordre de 5 à 10 % du poids de la partie anticalcaire (A).

\* des agents séquestrants en quantité de l'ordre de 2% à 10% du poids de la partie anticalcaire (A), comme les phosphonates et aminophosphonates hydrosolubles (éthane 1-hydroxy-1, 1-diphosphonates, sels de méthylène diphosphonates, ...) comme ceux de la gamme BRIQUEST® de RHODIA.

5 La partie anticalcaire (A) peut en outre comprendre un ou des additifs aidant à sa mise en forme (agents lubrifiants, agents de compactage, agents de démoulage ...)

D'une manière toute préférentielle, la partie acide anticalcaire (A) de la formulation bicomposant de l'invention comprend :

- 10
- de 60 à 90 % de son poids d'agent anticalcaire acide (aa), acide adipique et/ou mélange d'acides adipique, succinique et glutarique (AGS) notamment
  - de 5 à 30 % de son poids d'au moins un agent effervescent et/ou désintégrant,
  - 15 • de 2 à 10 % de son poids d'au moins un agent séquestrant, phosphonate et /ou aminophosphonate notamment

La quantité d'agent anticalcaire acide (aa) de la formulation de l'invention est telle que par dissolution dans l'eau introduite dans le lave-vaisselle, un pH de 3,5 à 6,5, de préférence de 4,5 à 6, tout particulièrement de 5,2 à 6 soit  
20 obtenu en une à deux minutes et maintenu pendant 3 à 5 minutes, après la mise en route de la pompe de cyclage du lave-vaisselle.

L'agent anticalcaire acide (aa) présent dans la partie anticalcaire (A) de la formulation de l'invention peut représenter de 12 à 30%, de préférence de 12 à 25% en poids par rapport au poids total de la formulation bicomposant de  
25 l'invention. Traditionnellement, les tablettes détergentes pour appareil ménager ont une masse de l'ordre de 22 à 30g, ledit appareil ménager fonctionnant avec un volume d'eau de lavage de l'ordre de 4 à 8 litres.

La partie anticalcaire acide (A) et la partie lessivielle (W) de la formulation bicomposant de l'invention sont distinctes mais non isolées l'une de l'autre.

30 Ainsi ladite formulation bicomposant de l'invention peut être

- un système bicomposant, prédosé, comportant une partie lessivielle (W) sous forme de tablette, et une partie anticalcaire acide (A) sous forme d'une poudre fine, l'ensemble étant contenu dans un sachet à déchirer avant l'introduction dans le lave-vaisselle par le consommateur ;
- 35 • un système bicomposant, prédosé, comportant une partie lessivielle (W) sous forme de tablette, et une partie anticalcaire acide (A) sous forme d'une poudre fine contenue dans une cavité ouverte de la tablette,

l'ensemble étant contenu dans un sachet à déchirer avant l'introduction dans le lave-vaisselle par le consommateur ;

- un système identique aux précédents, l'ensemble tablette et poudre étant contenu dans un sachet en un matériau à grande vitesse de redissolution dans l'eau (en alcool polyvinylique par exemple) ;
- un système bicomposant, prédosé, comportant une partie lessivielle (W) sous forme de tablette sécable ou munie d'un opercule fragile, et une partie anticalcaire acide (A) sous forme d'une poudre fine contenue dans une cavité interne de la tablette, la tablette étant coupée ou fractionnée au niveau de l'opercule au moment de l'introduction dans le lave-vaisselle par le consommateur ;
- une tablette double ou multi couche, une ou plusieurs des couches étant constituées par la partie acide anticalcaire (A) adhérant à une ou plusieurs couches de partie lessivielle (W) de vitesse de dissolution inférieure.

La mise en forme de la formulation bicomposant de l'invention sous forme de tablettes multicouches peut être réalisée de manière conventionnelle.

La formulation détergente solide bicomposant faisant l'objet de l'invention peut être favorablement mise en œuvre dans un appareil ménager à laver la vaisselle à raison de 22 à 30 grammes pour 4 à 8 litres d'eau de lavage.

L'eau d'alimentation peut être aussi bien une eau de ville adoucie (0 à 10° de dureté TH français) qu'une eau dure (20 à 45° TH français, voire plus ; TH = 4mg de Ca<sup>++</sup> par litre). La température de l'eau d'alimentation est généralement de l'ordre de 5 à 25°C à l'entrée de l'appareil de lavage ; elle est généralement de l'ordre de 60°C à la fin du cycle de lavage. La formulation de l'invention est tout particulièrement intéressante en eau dure, y compris dans des conditions extrêmes (au delà de 45° TH).

La formulation bicomposante de l'invention présente une cinétique de dissolution séquencée, avec deux phases distinctes,

- d'abord une phase acide de pH de 3,5 à 6,5, de préférence de 4,5 à 6, tout particulièrement de 5,2 à 6 obtenue en une à deux minutes et maintenue pendant 3 à 5 minutes après la mise en route de la pompe de cyclage du lave-vaisselle
- puis une phase alcaline dont le pH se situe entre 8 et 12, de préférence entre 8 et 11, pendant une durée limitée par la vidange normale du lave-vaisselle à la fin du cycle de lavage.

Cette cinétique séquencée présente de nombreux avantages.

En effet, la présence d'une phase acide préalable à la phase de lavage permet de solubiliser les ions Ca<sup>++</sup> de l'eau d'alimentation et ainsi :



- d'utiliser à la phase de lavage des compositions lessivielles sans phosphates et/ou
- de diminuer à la phase de lavage le taux de séquestrants des compositions lessivielles.

5 Ladite phase acide a en outre un effet détartrant de la vaisselle entartrée introduite dans la machine, ainsi que des éléments de chauffage et des parois intérieures de ladite machine.

Une amélioration de l'enlèvement des salissures a également été constaté.

10 Il est particulièrement intéressant de mettre en œuvre une formulation bicomposant dans laquelle la partie anticalcaire (A) comprend un phosphonate ou une aminophosphonate séquestrant hydrosoluble (2 à 10% du poids de la partie calcaire) ; ledit phosphonate ou aminophosphonate complexe les ions  $\text{Ca}^{++}$  de l'eau d'alimentation, l'acide non totalement consommé à la phase acide étant transformé à la phase de lavage en un sel alcalin hydrosoluble à  
15 propriété séquestrante (adipate de sodium par exemple) ; ce sel alcalin restant, après vidange de l'eau de lavage, au moins partiellement sur la vaisselle et les parois de la machine sous forme d'un film, conserve ses propriétés séquestrantes lors du cycle de rinçage.

20 Un deuxième objet de l'invention consiste en un procédé pour éviter et/ou éliminer le dépôt de précipités calciques sur la vaisselle, par lavage de la vaisselle dans un appareil automatique de lavage, à l'aide d'une quantité efficace d'une formulation détergente solide bicomposant comprenant

- une partie lessivielle (W) sous forme solide susceptible de former un bain lessiviel aqueux de pH de 8 à 12, de préférence de 8 à 11 et
- 25 • une partie anticalcaire acide (A) sous forme solide susceptible de former un bain aqueux de pH de 3,5 à 6,5 , de préférence de 4,5 à 6, tout particulièrement de 5,2 à 6, préalablement à la formation dudit bain lessiviel.

30 Les quantités et les conditions de mise en œuvre de ladite formulation détergente solide ont déjà été décrites ci-dessus.

Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif.

La composition des formulations A, B et C utilisées pour préparer les tablettes de 24g mises en œuvre dans les exemples, est la suivante :

5

<b>Formulation bicomposant A</b>		<b>Formulation B</b>		<b>Formulation C</b>	
<b>Partie acide</b>		<b>Classique</b>		<b>« filmante »</b>	
	<b>%</b>		<b>(%)</b>		<b>(%)</b>
Acide adipique	85	Cogranulés carbonate/silicate Nabion 15**	45	Cogranulés carbonate/silicate Nabion 15**	45
HEDP*	5	Carbonate de sodium	6	Carbonate de sodium	8
Na Bicarbonate	10	Citrate de sodium	25	Citrate de sodium	25
<b>Partie lessivielle</b>	<b>%</b>	Polyacrylate de sodium (masse 4500)	5	Polyacrylate de sodium (masse 4500)	5
Cogranulés carbonate/silicate Nabion 15**	50	Perborate de sodium, 1 H <sub>2</sub> O	10	Perborate de sodium, 1 H <sub>2</sub> O	10
Carbonate de sodium	13	Activateur TAED	5	Activateur TAED	5
Citrate de sodium	15	Enzymes	2	Enzymes	2
Polyacrylate de sodium (masse 4500)	5	HEDP*	2		
Perborate de sodium, 1 H <sub>2</sub> O	10				
Activateur TAED	5				
Enzymes	2				

\* HEDP : Hydroxyethyl diphosphonate sel de sodium

\*\* Nabion15<sup>®</sup> : cogranulés de carbonate de sodium et de silicate de sodium commercialisés par RHODIA

10

**Exemple 1 comparatif****- Etape 1 de dépôt de film à l'aide de la formulation C -**

5 Dans un lave vaisselle de marque Bosch (dont on a éliminé les résines échangeuses d'ions) alimenté avec de l'eau de ville présentant une dureté totale de 45° Th, on procède à 5 lavages cumulés de verres initialement propres (cycles "éco" à 60°C) en utilisant la formulation C (une tablette de 24g à chaque lavage).

10 Après les 5 lavages complets, on obtient des verres fortement « filmés » présentant un voile calcaire très visible. Les résistances et les parois en inox du lave vaisselle sont également recouvertes d'un voile calcaire blanc.

**- Etape 2 de lavage avec la formulation classique B -**

15 On remet les verres filmés dans le lave vaisselle ; on procède à un nouveau cycle de lavage avec une tablette (24g) de formulation classique B, sans changer les conditions de dureté d'eau. Après ce nouveau lavage, on constate qu'il n'y a pas eu d'élimination du voile ni sur les verres ni sur les parois et la résistance chauffante du lave vaisselle.

**20 Exemple 2**

On prépare avec la partie acide et la partie lessivante de la formulation A de l'invention des tablettes 3 couches constituées de

- 3.5g de partie acide
- 17 g de partie lessivante
- 25 • 3.5 g de partie acide

On répète l'étape 1 de l'exemple 1.

30 On remet les verres filmés dans le lave vaisselle ; on procède à un nouveau cycle de lavage avec une tablette (24g) de formulation bicomposant A de l'invention, sans changer les conditions de dureté d'eau. Après ce nouveau lavage, on constate que les verres sont translucides et que les parois et la résistance du lave vaisselle ne sont plus recouvertes de calcaire. On note donc ici un effet curatif de la formule selon l'invention, à la fois sur le calcaire installé sur les verres et sur la machine à laver.

**Exemple 3**

On réalise 10 lavages cumulés de verres initialement propres (eau de 45°Th ; cycles « eco à 60°C) à l'aide de la formulation bicomposant A selon l'invention  
5 (tablette de 24g à chaque cycle de lavage).

On constate qu'au bout de 10 lavages, les verres ne présentent pas de voile calcaire et qu'il n'y a pas de voile sur les parois du lave vaisselle. On démontre ainsi l'effet préventif qui est durable dans le temps et quelque soit le nombre de cycles de lavages cumulés effectués en eau dure .

10

**Exemple 4 comparatif**

On réalise 10 lavages cumulés de verres initialement propres (eau de 45°Th ; cycles « eco à 60°C) à l'aide de la formulation classique B (tablette de 24g à chaque cycle de lavage).

15 On examine les verres après chaque fin de cycle.

On constate qu'il n'y a pas de formation de voiles jusqu'au 5° cycle ; un film apparait à partir du 6° cycle et s'amplifie ensuite progressivement pour devenir très visible après le 8° cycle.

## REVENDEICATIONS

5 1) Formulation détergente solide bicomposant pour lavage de la vaisselle en machine, comprenant :

- une partie lessivielle (W) sous forme solide susceptible de former un bain lessiviel aqueux de pH de 8 à 12, de préférence de 8 à 11, et
- une partie anticalcaire acide (A) sous forme solide susceptible de former un bain aqueux de pH de 3,5 à 6,5 , de préférence de 4,5 à 6, tout particulièrement de 5,2 à 6, préalablement à la formation dudit bain lessiviel,

ce lorsque ladite formulation est mise en œuvre dans les conditions d'usage de la machine à laver la vaisselle.

15 2) Formulation selon la revendication 1), caractérisée en ce que la partie lessivielle (W) est une composition détergente solide classique pour le lavage de la vaisselle en machine.

20 3) Formulation selon la revendication 1) ou 2), caractérisée en ce que la partie lessivielle (W) est sous forme d'une poudre, de perles ou de tablettes.

25 4) Formulation selon l'une quelconque des revendications 1) à 3), caractérisée en ce que la partie anticalcaire (A) comprend un agent anticalcaire acide solide (aa) présentant un point de fusion au moins égal à 80°C et une solubilité d'au moins 15g/l dans de l'eau de ville à la température d'alimentation.

30 5) Formulation selon la revendication 4), caractérisée en ce que l'agent anticalcaire acide (aa) est un acide ou un mélange d'acides aliphatiques polycarboxyliques, de préférence dicarboxyliques en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> , ou un acide détartrant ménager choisi parmi les acides citrique, tartrique et sulfamique.

35 6) Formulation selon la revendication 5), caractérisée en ce que l'agent anticalcaire acide (aa) est de l'acide adipique et/ou un mélange d'acides adipique, succinique et glutarique (AGS).

7) Formulation selon l'une quelconque des revendications 4) à 6), caractérisée en ce que la partie anticalcaire (A) comprend de 60 à 90% de son poids de l'agent anticalcaire acide (aa).

5 8) Formulation selon la revendication 7), caractérisée en ce que la partie anticalcaire (A) comprend :

- de 60 à 90 % de son poids d'agent anticalcaire acide (aa),
- de 5 à 30 % de son poids d'au moins un agent effervescent et/ou désintégrant,
- 10 • de 2 à 10 % de son poids d'au moins un agent séquestrant.

9) Formulation selon l'une quelconque des revendications 4) à 8), caractérisée en ce que la partie anticalcaire (A) représente de 12 à 30%, de préférence de 12 à 25% en poids par rapport au poids total de la formulation bicomposant.

15

10) Formulation selon l'une quelconque des revendications 1) à 9), caractérisée en ce que la partie anticalcaire (A) est sous forme d'une poudre compactée ou non.

20

11) Formulation selon l'une quelconque des revendications 1) à 10), caractérisée en ce que la partie anticalcaire acide (A) et la partie lessivienne (W) sont distinctes mais non isolées l'une de l'autre.

12) Formulation selon la revendication 11), caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme

25

- d'un système bicomposant, prédosé, comportant une partie lessivienne (W) sous forme de tablette, et une partie anticalcaire acide (A) sous forme d'une poudre fine, l'ensemble étant contenu dans un sachet à déchirer avant l'introduction dans le lave-vaisselle par le consommateur ;
- 30 • d'un système bicomposant, prédosé, comportant une partie lessivienne (W) sous forme de tablette, et une partie anticalcaire acide (A) sous forme d'une poudre fine contenue dans une cavité ouverte de la tablette, l'ensemble étant contenu dans un sachet à déchirer avant l'introduction dans le lave-vaisselle par le consommateur ;
- 35 • d'un système identique aux précédents, l'ensemble tablette et poudre étant contenu dans un sachet en un matériau à grande vitesse de redissolution dans l'eau ;

- d'un système bicomposant, prédosé, comportant une partie lessivienne (W) sous forme de tablette sécable ou munie d'un opercule fragile, et une partie anticalcaire acide (A) sous forme d'une poudre fine contenue dans une cavité interne de la tablette, la tablette étant coupée ou fractionnée au niveau de l'opercule au moment de l'introduction dans le lave-vaisselle par le consommateur ;
- d'une tablette double ou multi couche, une ou plusieurs des couches étant constituées par la partie acide anticalcaire (A) adhérant à une ou plusieurs couches de partie lessivienne (W) de vitesse de dissolution inférieure.

5

10

13) Formulation selon l'une quelconque des revendications 1) à 12), caractérisée en ce qu'elle est mise en œuvre dans un appareil ménager à laver la vaisselle à raison de 22 à 30 grammes pour 4 à 8 litres d'eau de lavage.

15

14) Procédé pour éviter et/ou éliminer le dépôt de précipités calciques sur la vaisselle, par lavage de la vaisselle dans un appareil automatique de lavage, à l'aide d'une quantité efficace de la formulation détergente solide bicomposant faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 1) à 12).

20

15) Procédé selon la revendication 14), caractérisé en ce que ladite formulation bicomposant est mise en œuvre à raison de 22 à 30 grammes pour 4 à 8 litres d'eau de lavage.

25

16) Procédé selon la revendication 14) ou 15), caractérisé en ce que l'eau d'alimentation de l'appareil de lavage est de l'eau douce ou de l'eau dure.

30

**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X A	EP 0 851 024 A (UNILEVER) 1 juillet 1998 (1998-07-01) * revendications 1-9 * * page 6, ligne 20 - page 12, ligne 1 * ---	1-6, 14-16 7-13	C11D3/20 C11D1/83 C11D17/06
X	DE 200 22 229 U (HENKEL) 12 juillet 2001 (2001-07-12) * revendications 1,3,22-30 * ---	1-16	
A	FR 2 477 174 A (LICHTENBERG) 4 septembre 1981 (1981-09-04) * revendications *	1,8	
A	WO 99 32592 A (JOHNSON & SON) 1 juillet 1999 (1999-07-01) * revendications *	1,5	
A	DE 198 47 281 A (HENKEL) 20 avril 2000 (2000-04-20) * page 11, ligne 13 - ligne 36; revendications 1-8 *	1-6, 12-16	
A	EP 0 504 091 A (VIKING INDUSTRIES) 16 septembre 1992 (1992-09-16) * revendications 1-6 * -----	1-5	
			<b>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)</b>
			C11D
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
14 juin 2002		Serbetsoglou, A	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

1



**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0113657 FA 608772**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 14-06-2002

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0851024	A	01-07-1998	US	5783540 A	21-07-1998
			CA	2223467 A1	23-06-1998
			EP	0851024 A2	01-07-1998
DE 20022229	U	12-07-2001	DE	10032611 A1	24-01-2002
			DE	20022229 U1	12-07-2001
			AU	8389401 A	21-01-2002
			WO	0204588 A1	17-01-2002
FR 2477174	A	04-09-1981	FR	2477174 A1	04-09-1981
WO 9932592	A	01-07-1999	US	5895781 A	20-04-1999
			AU	740711 B2	15-11-2001
			AU	1923799 A	12-07-1999
			CA	2316334 A1	01-07-1999
			EP	1042440 A1	11-10-2000
			WO	9932592 A1	01-07-1999
			US	5910475 A	08-06-1999
DE 19847281	A	20-04-2000	DE	19847281 A1	20-04-2000
			WO	0022087 A1	20-04-2000
EP 0504091	A	16-09-1992	DK	47091 A	16-09-1992
			DE	69229366 D1	15-07-1999
			DE	69229366 T2	07-10-1999
			EP	0504091 A1	16-09-1992
			ES	2132113 T3	16-08-1999