



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Numéro de publication: **0 422 997 A1**

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: **90402758.8**

(51) Int. Cl.⁵: **C11D 3/12**

(22) Date de dépôt: **05.10.90**

(30) Priorité: **09.10.89 FR 8913139**

(43) Date de publication de la demande:
17.04.91 Bulletin 91/16

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE

(71) Demandeur: **RHONE-POULENC CHIMIE**
25, quai Paul Doumer
F-92408 Courbevoie Cédex(FR)

(72) Inventeur: **Knipper, Magali**
78, avenue Secrétan
F-75019 Paris(FR)
Inventeur: **Guerin, Gilles**
45, Avenue de l'Amiral Courbet
F-95600 Eaubonne(FR)

(74) Mandataire: **Fabre, Madeleine-France et al**
RHONE-POULENC CHIMIE Service Brevets
Chimie 25, quai Paul Doumer
F-92408 Courbevoie Cédex(FR)

(54) **Suspensions aqueuses stables de zéolite comprenant un succinoglycane.**

(57) L'invention concerne des suspensions aqueuses de zéolite stables.
Selon l'invention, ces suspensions comprennent un succinoglycane.
Elles peuvent comporter en outre un dispersant choisi parmi les siliconates et les résines silicones.
Ces suspensions peuvent être utilisées plus particulièrement dans la préparation de compositions détergentes.

EP 0 422 997 A1

SUSPENSIONS AQUEUSES STABLES DE ZEOLITES COMPRENANT UN SUCCINOGLYCANE

La présente invention concerne des suspensions aqueuses stables de zéolites.

L'utilisation des zéolites en détergence est bien connue. Cette utilisation s'est développée notamment par suite de la substitution au moins partielle des zéolites aux phosphates dans les lessives. On a reproché, en effet, à ces derniers de provoquer une eutrophisation des eaux et donc de poser des problèmes
5 écologiques.

Les zéolites sont généralement employées sous forme de suspensions ou bouillies aqueuses qui peuvent être par exemple introduites dans des bouillies de lessives qui peuvent être ensuite atomisées.

Or, ces suspensions de zéolite ont tendance à sédimenter ou à gélifier, ce qui les rend difficilement transportables ou stockables. On observe, en effet, très souvent à l'issue du transport ou après une plus ou
10 moins longue période de stockage le dépôt d'une couche dure de pigment surmontée d'une bouillie plus fluide mais pauvre en matière sèche.

En outre, il est généralement impossible de remettre la zéolite en suspension ou d'obtenir une bouillie présentant une viscosité suffisamment faible pour être pompable et donc utilisable industriellement. Il y a donc là un problème bien réel.

15 L'objet principal de l'invention est donc un moyen permettant d'obtenir une suspension aqueuse de zéolite qui soit stable, c'est-à-dire qui ne sédimente plus ou que très peu après plusieurs jours de stockage.

Un second objet de l'invention est un moyen d'obtenir une suspension aqueuse de zéolite qui soit non seulement stable, mais qui, en outre, soit pompable, c'est-à-dire qui présente une viscosité convenable pour une utilisation industrielle.

20 Dans ce but, les suspensions selon l'invention comprennent des zéolites et elles sont caractérisées en ce qu'elles comportent en outre un succinoglycane.

Par ailleurs, selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les suspensions aqueuses de zéolites comprennent en outre un dispersant qui est un silicate et/ou un de ses dérivés.

Enfin, selon un autre mode de réalisation de l'invention, les suspensions aqueuses de zéolites
25 comprennent en outre un dispersant qui est une résine silicone.

D'autres caractéristiques et détails de l'invention seront mieux compris à la lecture de la description qui va suivre et des exemples concrets mais non limitatifs donnés ci-après.

Les zéolites utilisées dans le cadre de la présente invention comprennent les zéolites cristallines, amorphes et mixtes cristallines-amorphes, naturelles ou synthétiques.

30 Bien entendu, on choisira de préférence celles capables de réagir suffisamment rapidement avec les ions calcium et/ou magnésium, de manière à pouvoir adoucir les eaux de lavage.

Généralement, on utilise les zéolites finement divisées présentant un diamètre moyen de particules primaires compris entre 0,1 et 10 μm et, avantageusement, entre 0,5 et 5 μm , ainsi qu'un pouvoir d'échange théorique de cations supérieur à 100 mg de CaCO_3/g de produit anhydre et de préférence supérieur à 200
35 mg.

On utilise aussi plus particulièrement les zéolites de type A, X ou Y et notamment 4A et 13X.

A titre d'exemple de zéolites pouvant être employées dans le cadre de la présente invention, on peut citer les produits faisant l'objet des demandes de brevets français n° 2 225 568, 2 269 575, 2 283 220 dont l'enseignement est incorporé ici.

40 On peut citer plus particulièrement les zéolites obtenues par les procédés décrits dans les demandes de brevets français au nom de la Demanderesse n° 2 376 074, 2 384 716, 2 392 932, 2 528 722 dont l'enseignement est aussi incorporé à la présente demande. La dernière référence citée fait notamment état de zéolites présentant une constante de vitesse, rapportée à la surface des zéolites par litre de solution supérieure à 0,15 $\text{s}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{m}^{-2}$, de préférence supérieure à 0,25 et avantageusement comprise entre 0,4 et 4
45 $\text{s}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{m}^{-2}$. Ces zéolites ont des qualités particulièrement intéressantes dans l'utilisation en détergence.

La demande n° 2 392 932 notamment fait état de zéolites obtenues par un procédé consistant à injecter une solution de silicate de sodium dans l'axe d'un venturi alors qu'on injecte une solution d'aluminate de sodium coaxialement au même venturi avec recyclage du mélange obtenu.

On obtient notamment des zéolites de formule :

50 $x \text{ Na}_2\text{O}, y \text{ Al}_2\text{O}_3, z \text{ SiO}_2, w \text{ H}_2\text{O}$

dans laquelle si $y = 1, x = 1, z = 1,8 \text{ à } 2, w = 0 \text{ à } 5$ et présentant une granulométrie répondant à la distribution suivante en nombre 95% < 10 μm , 99% < 15 μm , 50% compris entre 2 et 6 μm pour le diamètre moyen.

Les suspensions peuvent présenter une concentration en zéolite variable et fonction de l'application. En détergence, cette concentration est généralement comprise entre 40 et 51% en poids.

Le pH des suspensions est aussi fonction de leur utilisation. Toujours dans l'application détergence, ce pH exprimé à 1% en poids de zéolite sèche, est d'environ 11.

Selon la caractéristique principale de l'invention, on emploie un succinoglycane comme agent stabilisant des suspensions de zéolite.

5 Grâce à cet agent stabilisant, on obtient des suspensions qui après plusieurs jours de stockage ne décanteront pas ou qui présentent tout au plus un léger sédiment facile à remettre en suspension.

Un succinoglycane est un polysaccharide contenant de l'acide succinique et du galactose et du glucose comme sucres.

Les succinoglycanes sont généralement obtenus par fermentation d'un milieu comportant au moins une source de carbone assimilable par une souche ou un recombinant ou un mutant de cette souche du type donné ci-dessous :

- Pseudomonas, notamment d'origine NCIB 11592
- Rhizobium meliloti, notamment d'origine U-27, 1021, SU-27, SU-4, SU-231, SU-255, SU-256, K 24 (R 13), A 148 (R 15), J 7017
- 15 - Rhizobium trifolii, notamment d'origine J-60W
- Alcaligenes faecalis de variétés myxogènes, notamment d'origine 10C3,22-33
- Agrobacterium radiobacter, notamment d'origine IFO 13533
- Agrobacterium rhizogenes, notamment d'origine IFO 13259
- Agrobacterium tumefaciens, notamment d'origine IFO 3058, A-8, A-10.

20 De préférence, on choisit un succinoglycane dans le groupe de ceux qui, après avoir passé la température de transition, présentent une viscosité intrinsèque d'au moins 14000 ml/g et plus particulièrement d'au moins 15000 ml/g.

Cette viscosité intrinsèque est déterminée par l'extrapolation à concentration nulle de la courbe de viscosité spécifique réduite.

25 Dans le cadre de la présente invention, une famille très intéressante de produits s'est révélée être celle comprenant les succinoglycanes obtenus à partir d'une souche Agrobacterium tumefaciens I-736, un de ses recombinants ou un de ses mutants.

La dite souche Agrobacterium tumefaciens a été déposée conformément au Traité de Budapest, auprès de la Collection Nationale de Culture des Microorganismes (CNCM), le 1er mars 1988, où elle est publiquement accessible sous le n° 1736. Cette souche provient de la Collection Nationale de Bactéries Phytopathogène et est répertoriée sous le numéro CNBP 291 dans le catalogue 1974 de l'organisme curateur.

La culture pure d'Agrobacterium tumefaciens I-736 peut être effectuée en tube gélose incliné (slant) incubé à une température comprise entre 26 et 32° C, et plus généralement entre 28 et 32° C.

35 A ces températures et notamment sur des milieux à base de MY agar et de Bennett agar, dont les compositions sont indiquées ci-dessous, on a pu observer la formation d'un tapis mucoïde bactérien recouvrant la totalité du slant dès 20 heures.

Les milieux d'entretien suivants ont été considérés comme particulièrement avantageux pour la culture d'Agrobacterium tumefaciens I-736 :

40

- Milieu MY Agar (en g/l)	
Soya-Peptones	5
Extrait de levure	3
Extrait de malt	3
Glucose	10
Agar	20

45

50

55

5

- Milieu T G Y Agar (produit par l'institut Pasteur (en g/l))	
Peptones	5
Extrait de levures	2,5
Glucose	1
Agar	20

10

15

- Milieu Bennett Agar (en g/l)	
Peptones	1
Extrait de viandes	1
NZ Amine A ^R	2
(Produit par la Sté Sheffield Chemical)	
Glucose	10
Agar	20

20

25

30

- Milieu T.S Agar (produit par la Sté Bio Mérieux) (en g/l)	
Bio trypcase	17
Bio soyase	3
K ₂ HPO ₄	2,5
NaCl	5
Glucose	2,5
Agar	20

35

40 La souche Agrobacterium tumefaciens I-736 peut également être cultivée en boîte de Petri, par exemple sur milieu MY agar ou TGY agar.

Dans ces conditions les colonies sont visibles dès 24 à 30 heures, et présentent les caractéristiques suivantes, à 48 heures :

- taille ; 2 à 3 mm de diamètre
- aspect lisse et peu bombé
- 45 - couleur brun-jaune très clair
- colonies à bord net et moins mucoïde sur boîte de Petri que sur slant.

La souche Agrobacterium tumefaciens I-736 peut utiliser les sucres suivants :

- glucose
- saccharose
- 50 - hydrolysats d'amidon

et éventuellement l'amidon natif et le lactose.

Le glucose et le saccharose sont des sucres préférés.

55 Il a pu être mis en évidence que, d'une manière générale le succinoglycane obtenu à partir de cette souche comporte des motifs dérivés du glucose, du galactose et des acides pyruvique, succinique et acétique ou des sels de ces acides, généralement selon des proportions molaires respectivement de 5-8/1-2/0,5-2/0,5-2/0,05-2 de préférence de 6 -7,5 / 1 - 1,5/ 0,5 - 1/ 0,5 - 1/0,05-0,2 et plus préférentiellement encore de 7 / 1 / 0,5 - 1 / 0,5 - 1 / 0,05 - 0,1.

Lesdits acides pyruvique, succinique et acétique se présentent généralement sous forme de sels tels

que des sels de sodium, de potassium, de calcium ou d'ammonium.

Les méthodes d'analyse du succinoglycane qui ont permis de déterminer sa formule brute telle que spécifiée ci-dessus, ont pour principe la détermination des éléments constitutifs (sucres et acides) après hydrolyse dudit succinoglycane et dosages chromatographiques par étalonnage interne ou externe.

5 Ainsi, le dosage des sucres a été réalisé de la manière suivante :

100 mg de succinoglycane sont hydrolysés en tubes hermétiques par 5 ml d'acide trifluoroacétique molaire à 105 °C pendant trois à six heures.

Cette opération est suivie d'une évaporation à sec et d'une reprise du résidu sec dans 5 ml de pyridine contenant 15 mg de sorbitol en tant qu'étalon interne ; puis d'une silylation sur 1 ml de solution pyridinique par 0,9 ml d'hexamethyldisilazane. La silylation est catalysée par 0,1 ml d'acide trifluoroacétique.

Le dosage des sucres est ensuite effectué par chromatographie en phase gazeuse à détection F.I.D., sur colonne capillaire en verre de 25 m de longueur et de 0,25 mm de diamètre, chargée de phase méthylsilicone présentant une épaisseur de film de 0,14 µ. Le gaz vecteur utilisé est l'hydrogène, avec un débit de 2 ml/minute.

15 Le dosage de l'acide pyruvique est réalisé à partir d'une solution mère obtenue par hydrolyse de 80 mg de succinoglycane au moyen de 5 ml d'acide chlorhydrique 4N pendant 1 heure à 105 °C, puis ajout de 2 mg d'acide cétooglutarique (constituant l'talon interne) et ajustement à 25 ml par de l'eau distillée.

Le dosage est alors effectué par Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC) au moyen d'une colonne chargée de silice greffée C₁₈ de 5 µ de diamètre, dont la longueur est de 250 mm et le diamètre de 4,6 mm. L'éluant utilisé est un mélange 50/50 en volume d'acide phosphorique 0,02 M et d'acétonitrile. Le débit est de 1,5 ml/minute.

La détection de l'acide pyruvique se fait par Ultra-violet à 375 nm.

Le dosage de l'acide succinique se fait après hydrolyse du succinoglycane dans les mêmes conditions que celles utilisées pour le dosage de l'acide pyruvique. Le dosage est direct, par étalonnage externe. La solution étalon d'acide succinique utilisée contient 8 mg d'acide succinique dans 25 ml d'eau.

25 On utilise à nouveau la technique de la CLHP sur des colonnes Aminex HPX87H^R de BIORAD^R. L'éluant est l'acide sulfurique 0,01 N, et le débit est de 0,8 ml/minute. La détection de l'acide succinique est réfractométrique.

Le dosage de l'acide acétique se fait après hydrolyse de 300 à 350 mg du succinoglycane par 5 ml d'acide trifluoroacétique 4 N à 120 °C pendant trois heures. Puis on ajoute 30 mg d'acide propionique en tant qu'étalon interne et on dose par Chromatographie en phase gazeuse à détection F.I.D.

Pour le dosage, on utilise une colonne en verre de 2 m de long et de 3 mm de diamètre remplie de phase FFAP à 5 % et d'acide phosphorique à 1 % absorbés sur chromosorb G^R (AW DMCS) de 80 à 100 mesh. Le gaz vecteur est l'hélium avec un débit de 30 ml/minute.

35 Les succinoglycanes de la famille décrite ci-dessus présentent généralement en outre les propriétés suivantes :

1. Leur viscosité intrinsèque est comprise entre 3000 et 25000 ml/g et plus particulièrement comprise entre 14000 et 25000 ml/g et préférentiellement comprise entre 15000 et 24000 ml/g.

La viscosité intrinsèque (η) telle que spécifiée est déterminée par extrapolation à concentration nulle de la viscosité réduite

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C}$$

45

formule dans laquelle :

- η est la viscosité de la solution au plateau Newtonien

- η₀ est la viscosité du solvant

50 et - C est la concentration en succinoglycane, en utilisant l'équation du Huggins ;

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C} = [\eta] + k' [\eta]^2 \cdot C$$

55

k' étant la constante de Huggins au 1er plateau Newtonien

La viscosité spécifique

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$$

5

est mesurée de la façon suivante :

On prépare une solution mère à 0,2 g/l de succinoglycane dans une solution aqueuse 0,1 M NaCl.

10 On prépare ensuite une gamme de solutions comportant le succinoglycane à des concentrations comprises entre 0,03 et 0,1 g/l par dilution de la solution mère avec la solution aqueuse 0,1 M NaCl.

Les mesures sont ensuite effectuées à 23 ° C au moyen d'un viscosimètre LOW SHEAR.

On trace la courbe de viscosité spécifique en fonction de la concentration et l'on extrapole à concentration nulle.

15 2. Les masses moléculaires de ces succinoglycanes mesurées par diffusion de la lumière sont généralement comprises entre $6 \cdot 10^6$ et $10 \cdot 10^6$, de préférence comprises entre $6,5 \cdot 10^6$ et $9,5 \cdot 10^6$.

3. Ces succinoglycanes présentent en outre de très bonnes propriétés rhéologiques en solution dans l'eau distillée et ceci notamment aux faibles concentrations.

20 Ainsi des solutions à 0,1 % en poids d'un succinoglycane de ce type dans l'eau distillée à 25 ° C présentent des viscosités à 24 heures supérieures à 400 mPa.s et plus particulièrement comprises entre 400 et 700 mPa.s ; les viscosités étant mesurées à un gradient de vitesse de 1 s^{-1} au moyen d'un viscosimètre LOW SHEAR.

25 De même des solutions aqueuses à 0,2 % en poids d'un de ces succinoglycanes, à pH 1,7 et à 25 ° C, présentent une viscosité à 24 heures comprise entre 1000 et 2500 mPa.s, plus particulièrement comprise entre 1400 et 2000 mPa.s, les viscosités étant mesurées au moyen d'un viscosimètre LOW SHEAR, à un gradient de vitesse de 1 s^{-1} .

30 Enfin des solutions de ces mêmes succinoglycanes à 0,2 % en poids dans l'eau distillée, soumises à une température de 80 ° C durant 24 heures, présentent généralement des viscosités comprises entre 500 et 2500 mPa.s et plus particulièrement comprises entre 1000 et 2000 mPa.s, les viscosités étant mesurées au moyen d'un viscosimètre LOW SHEAR, à un gradient de vitesse de 1 s^{-1} .

Les succinoglycanes issus de la souche *Agrobacterium tumefaciens* I-736 peuvent être obtenus par un procédé qui va être décrit plus en détail ci-dessous.

Comme on l'a mentionné plus haut, ces succinoglycanes sont issus de la fermentation par la souche précitée d'un milieu comportant au moins une source de carbone assimilable.

35 Le milieu est inoculé de manière classique par la souche *Agrobacterium tumefaciens* I-736.

Lorsque le volume du milieu de fermentation est important, on peut avantageusement l'inoculer au moyen d'un milieu inoculum,ensemencé par un milieu de préculture liquide ; ce dernier étant préalablement ensemencé lui-même par une culture pure d'*Agrobacterium tumefaciens* I-736.

40 On peut utiliser en tant que milieu inoculum, tout milieu employé classiquement à cet effet, et avantageusement un milieu de nature minérale. En tant que milieu de préculture on peut citer par exemple le milieu YM bioth DIFCO Ref. 07101 et de préférence un milieu préparé à partir des composés suivants :

45

- Soya - peptones	5 g/l
- Extrait de malt	3 g/l
- Extrait de levure	3 g/l
- Glucose ou saccharose	10 g/l

50 Le pH naturel de ce milieu de 7 à 7,2 et n'est pas ajusté.

A titre de source organique de carbone constitutive du milieu de fermentation on peut citer des sucres tels que le glucose, le saccharose, les hydrolysats d'amidon, et éventuellement le lactose ou l'amidon natif, ainsi que les mélanges de ces sucres. Le glucose et le saccharose sont des sucres préférés. La concentration en source organique de carbone dans le milieu de fermentation peut être comprise entre 1 et 100 g/l et de préférence entre 15 et 60 g/l.

55 Outre ladite source de carbone assimilable, le milieu de fermentation peut aussi renfermer au moins une source d'azote de préférence une source d'azote organique et éventuellement un ou plusieurs sels minéraux.

A titre de source organique d'azote on peut citer la caséine et les caséinates, les hydrolysats de poisson, les farines de blé, de maïs ou de soja, les extraits de levure (levure de boulanger, levure de bière, levures lactiques...) Les dry distillers solubles, les protéines de pomme de terre, le corn steep liquor (CSL) et les solubles de CSL qui sont obtenus par dilution du CSL, suivie d'une élimination des particules solides par centrifugation, débouillage ou décantation. Le CSL, et tout spécialement les solubles de CSL, ont été jugés comme particulièrement avantageux dans le cadre de la présente invention.

La concentration en source organique azotée dans le milieu de fermentation peut être comprise entre 3 et 80 g/l et de préférence entre 5 et 50 g/l.

On peut citer à titre de sels minéraux que l'on peut éventuellement introduire dans le milieu de fermentation, les sulfates tels que les sulfates de magnésium, de manganèse, de zinc, de fer, les carbonates tels que le carbonate de calcium, les sels de calcium solubles, les phosphates tels que les phosphates de potassium, de sodium.

La concentration de chacun de ces sels minéraux dans le milieu de fermentation peut varier entre 0,01 et 5 g/l et de préférence entre 0,05 et 2 g/l.

Le milieu de fermentation peut également renfermer des oligoéléments tels que des traces de sels de cobalt et/ou de molybdène, ainsi que des vitamines et des nucléotides.

La fermentation peut être réalisée à des pressions comprises entre 1 et 4 bar à une température comprise entre 25 et 35 °C, de préférence entre 28 et 32 °C, dans des conditions aérobies submergées.

Le pH du milieu de fermentation peut être compris entre 5 et 9 et de préférence entre 6 et 8. Le pH peut être ajusté, selon le cas, avec une base telle que la soude ou la potasse ou avec un acide tel que l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, l'acide chlorhydrique ou l'acide nitrique. Le milieu de fermentation, placé par exemple, dans une cuve ou un récipient de fermentation, peut être avantageusement soumis à une agitation.

Cette agitation peut être exercée par exemple au moyen d'un secoueur réciproque, d'un secoueur giratoire, d'un mobile d'agitation ou d'une colonne à bulles. Le temps de fermentation est habituellement supérieur à 30 heures, mais est généralement compris entre 40 et 90 heures.

Les rendements de fermentation sont généralement supérieurs à 40 % plus particulièrement compris entre 55-75 % et tout particulièrement compris entre 60 et 75 % en poids de succinoglycane produit par rapport à la source de carbone mise en oeuvre.

Le succinoglycane peut être séparé du milieu de fermentation.

Pour ce faire le moût de fermentation renfermant le succinoglycane peut être avantageusement chauffé à des températures comprises entre 80 et 120 °C, pendant 10 à 60 minutes et de préférence entre 15 et 45 minutes.

Le moût soumis au traitement thermique ci-dessus présente avantageusement un pH compris entre 6 et 8.

Cependant ce pH peut être ajusté si nécessaire, avec selon le cas, une base ou un acide.

Ces derniers peuvent être choisis parmi les bases et les acides mentionnés ci-dessus utilisés pour l'ajustement du pH du milieu de fermentation.

La récupération du succinoglycane du moût de fin de fermentation peut alors être réalisée par précipitation dudit succinoglycane au moyen d'un liquide organique miscible avec l'eau et dans lequel le succinoglycane est insoluble ou pratiquement insoluble.

A titre de liquides organiques convenables selon la présente invention on peut citer l'acétone, les alcools tels que l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, le butanol, le tertio-butanol.

L'isopropanol est plus particulièrement préféré dans le cadre de la présente invention.

Le volume de liquide organique utilisé est généralement 2 à 3 fois celui du volume de moût à traiter.

La précipitation du succinoglycane par un liquide organique peut également être réalisée en présence de sels tels que les sulfates, chlorures ou phosphates de sodium, de potassium, ou de calcium.

Le succinoglycane une fois précipité, peut ensuite être séparé du liquide organique par filtration, centrifugation ou essorage.

Les fibres obtenues peuvent être déshydratées par exemple au moyen d'acétone ou d'un alcool tel que l'éthanol, le propanol, l'isopropanol ou le tertio-butanol.

Le poids d'alcool nécessaire pour effectuer cette opération de déshydratation est généralement de 1 à 10 fois celui des fibres à traiter.

Les fibres déshydratées peuvent subir de nouvelles opérations de filtration de centrifugation ou d'essorage.

Les fibres peuvent ensuite être séchées, broyées et tamisées de façon à obtenir une poudre.

Afin d'obtenir une poudre encore plus pure, il est possible de traiter soit le moût de fermentation, soit une solution aqueuse reconstituée à partir de la poudre obtenue selon le procédé décrit ci-dessus, au

moyen d'une ou plusieurs enzymes.

A titre d'enzymes pouvant convenir à cet effet, on peut citer les protéases, les mutanases, les lipoprotéases, les cellulases et les chitinases.

La purification enzymatique peut être associée ou remplacée par des procédés physiques de purification tels que les divers modes de filtration, de dialyse, ou par les différentes techniques de chromatographie.

Les moûts de fermentation et les solutions aqueuses reconstituées de succinoglycane, ayant subi ou non un traitement de purification peuvent être concentrés. La concentration peut être avantageuse dans certains cas notamment dans la mesure où les coûts de transport peuvent être ainsi réduits. De plus, les solutions concentrées peuvent être plus rapidement mises en oeuvre que les poudres. La concentration peut être réalisée par des techniques telles que l'évaporation, l'ultrafiltration, ou par diafiltration.

Les succinoglycanes s'utilisent, dans le cadre de l'invention, sous forme solide en poudre ou en solution aqueuse.

Selon l'invention, on utilise généralement de 0,001 à 2% en poids, de préférence entre 0,01 et 0,5% en poids de succinoglycane par rapport à la suspension finale.

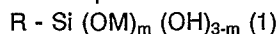
Les suspensions de l'invention comprenant un succinoglycane du type décrit ci-dessus sont particulièrement stables.

Toutefois, afin de réduire leur viscosité et sur un plan pratique de les rendre plus manipulables et plus pompables, il est aussi possible de leur incorporer un dispersant.

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, ce dispersant est choisi dans le groupe des siliconates et de leurs dérivés.

Les siliconates sont des produits bien connus, ce sont des sels de l'acide silicique ou de ses dérivés.

On peut citer notamment les produits répondant à la formule (1) :



et/ou les produits de condensation de ceux-ci, formule dans laquelle R est un reste hydrocarboné généralement de 1 à 18 atomes de carbone, le cas échéant substitué par un atome d'halogène, un groupe amino, éther, ester, époxy, mercapto, cyano, (poly)glycol;

m est un nombre entier ou fractionnaire variant entre 0,1 et 3;

M est un métal alcalin ou un groupe ammonium ou phosphonium.

De préférence, R est un reste hydrocarboné de 1 à 10 atomes de carbone et plus particulièrement de 1 à 6 atomes.

Plus précisément, R peut être un radical alkyle par exemple méthyle, éthyle, propyle, butyle, isobutyle; un radical alcényle comme par exemple vinyl, un radical aryle, par exemple phényle ou naphtyle, un radical arylalkyle comme par exemple benzyle ou phényléthyle, alkylaryle comme par exemple tolyle, xylyle, ou un radical araryle comme le biphenyle.

Pour M, on peut citer plus particulièrement le sodium ou le potassium ainsi que les groupes $N + R'_4$, $P + R'_4$ dans lesquels R' sont identiques ou différents et sont des restes hydrocarbonés de 1 à 6 atomes de carbone.

On utilise plus particulièrement les siliconates alcalins. On peut aussi employer les siliconates alcalinoterreux.

De même, on met en oeuvre particulièrement les alkylsiliconates et notamment les alkylsiliconates alcalins comme par exemple les méthylsiliconates de sodium ou de potassium.

On peut aussi utiliser les siliconates de formule 1 pour lesquels R est un radical vinyle ou phényle, et plus particulièrement les siliconates alcalins de ce type.

Il est à noter que les siliconates alcalins ou alcalino-terreux sont des produits dont la plupart sont disponibles dans le commerce.

Ils peuvent être préparés par exemple par hydrolyse des silanes correspondants présentant 3 groupes hydrolysables tels que des atomes d'halogène, des radicaux alcoxy, suivie d'une dissolution du produit obtenu dans une solution d'une base inorganique forte dans des proportions telles qu'il y ait au moins un équivalent en base par atome de silicium (voir par exemple US-A-2 441 422, US-A-2 441 423).

Comme exemple de siliconates de ce type disponibles dans le commerce, on peut citer notamment le RHODORSIL[®] SILICONATE 51T, commercialisé par la Demanderesse, qui est un méthylsiliconate de potassium.

Comme cela a été indiqué plus haut, le dispersant peut être choisi aussi parmi les dérivés des siliconates.

Par produits dérivés, on entend ici les produits de condensation des produits répondant notamment à la formule (1) décrit ci-dessus, ou ceux résultant de la polymérisation au moins partielle en composés ou polymères siliconiques.

On sait par exemple que les alkylsiliconates de métal alcalin peuvent être transformés en polyalkylsiloxanes, notamment par l'action de l'anhydride carbonique ou autre agent acidifiant.

Comme deuxième type de dispersant convenable pour la présente invention, on peut aussi citer les résines silicones.

5 Ces résines silicones sont des polymères organopolysiloxanes ramifiées bien connues et disponibles dans le commerce. Elles présentent, par molécule, au moins deux motifs différents choisis parmi ceux de formule $R_3SiO_{0,5}$ (motif M), R_2SiO (motif D), $RSiO_{1,5}$ (motif T) et SiO_2 (motif Q).

Les radicaux R sont identiques ou différents et sont choisis parmi les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés, ces radicaux ayant plus particulièrement de 1 à 6 atomes de carbone inclus, les radicaux vinyle, 10 phényle, trifluoro-3,3,3 propyle.

Plus particulièrement, on peut citer comme radicaux R alkyle, les radicaux méthyle, éthyle, isopropyle, tertiobutyle et n-hexyle.

Ces résines sont généralement hydroxylées et ont dans ce cas une teneur pondérale en groupe hydroxyle comprise entre 0,1 et 10%.

15 Comme exemple de résines, on peut citer les résines MQ, les résines MDQ, les résines TD et les résines MDT.

On peut utiliser plus particulièrement les résines présentant une masse moléculaire inférieure à 25000.

Comme résine de ce type, on peut utiliser par exemple les produits commercialisés par la Demande-resse sous les noms RHODORSIL 865 A ou 878 A.

20 Il va de soi que dans le cadre de la présente invention, on peut utiliser en combinaison dans la suspension deux ou plusieurs siliconates ou dérivés ou résines.

Les siliconates s'utilisent habituellement sous forme de solutions aqueuses.

La quantité de siliconate utilisée est fonction de la surface spécifique de la zéolite. Cette quantité est habituellement comprise entre 0,01 et 2% plus particulièrement entre 0,05 et 0,3% en poids par rapport à 25 la suspension finale. Cette quantité s'entend pour une solution à 50 % en poids dans l'eau du siliconate ou dérivé.

Les résines peuvent être utilisées à l'état solide ou sous forme d'émulsions aqueuses ou émulsion ou solution dans un solvant organique.

Les quantités utilisées sont comprises entre 0,01 et 2% en poids de produit solide, plus particulière- 30 ment entre 0,05 et 0,3 par rapport à la suspension finale.

L'emploi des siliconates ou dérivés et des résines tels que définis ci-dessus a pour effet de baisser considérablement la viscosité des suspensions de zéolites. Il permet aussi d'obtenir des suspensions stables à extrait sec plus élevé par exemple d'au moins 55%.

Toutefois, sans sortir du cadre de la présente invention, on peut utiliser des dispersants connus. Bien 35 entendu, là aussi, ces dispersants peuvent être mis en oeuvre seuls ou en combinaison et même éventuellement en combinaison avec les siliconates, leurs dérivés ou les résines.

Ces dispersants peuvent être choisis dans le groupe comprenant les tensioactifs non ioniques ou anioniques, les composés polymères organiques macromoléculaires portant des groupes carboxyles et/ou hydroxyles, les phosphates.

40 Comme tensioactifs non ioniques, on peut faire appel d'une manière générale à des composés obtenus par condensation d'oxyde d'alcoylène avec un composé organique qui peut être aliphatique ou alcoylaromatique.

On peut citer notamment les alcoylphénols polyoxyéthylénés, les alcools aliphatiques polyoxyéthylénés, les amides carboxyliques, les alcools polyoxyéthylénés et polyoxypropylénés, notamment du type 45 "PLURONICS".

On peut aussi citer à titre d'exemple le tristirylphénol éthoxylé, le nonylphénol éthoxylé.

On peut enfin mentionner les tensioactifs du type sucroglycéride.

Comme tensioactifs anioniques, on mentionne les savons de métaux alcalins, les sulfonates alcalins, tels que le méthylnaphtalène sulfonate, le xylènesulfonate, les esters bêta-sulfoéthyliques des acides gras, 50 les sulfates et produits sulfatés tels que les sulfates d'alcoyle, les alcools gras polyoxyéthylénés et sulfatés.

Pour les composés polymères organiques macromoléculaires, on peut donner à titre d'exemple les polymères des acides acryliques, hydroxyacrylique, maléique, itaconique, les copolymères des acides mentionnés ci-dessus entre-eux ou avec des composés à insaturation éthylénique comme l'éthylène, le propylène, l'alcool vinylique, l'acétate de vinyle, l'acide méthacrylique. On pourra se référer notamment aux 55 produits donnés dans FR-A-2 287 504.

En ce qui concerne enfin les phosphates, on pourra choisir ceux-ci dans le groupe des esters primaires ou secondaires de l'acide orthophosphorique ou l'un de ses sels et des mono ou diesters de cet acide ou de ses sels polyoxyéthylénés. On peut mentionner aussi les phosphates minéraux notamment alcalins tel

que le pyrophosphate, le tripolyphosphate, l'hexamétophosphate de sodium.

Enfin, on notera qu'il est possible d'ajouter un agent bactéricide aux suspensions de l'invention.

La préparation des suspensions de zéolite selon l'invention se fait d'une manière simple par introduction des additifs décrits ci-dessus dans la suspension et mélange. Si nécessaire le pH de la suspension de zéolite peut être ajusté à la valeur désirée d'une manière connue par addition de tout agent neutralisant convenable.

Les suspensions comprenant les zéolites et stabilisées par les systèmes qui viennent d'être décrits peuvent être utilisées dans de nombreuses applications.

Elles peuvent être utilisées sous la forme de suspensions à base essentiellement de zéolites et des additifs stabilisants mentionnés ci-dessus. Dans ce cas, elles peuvent entrer dans la préparation de compositions lessiviellles. Elles peuvent être utilisées dans tout autre domaine que la détergence pour lequel les zéolites sont employées par exemple en papeterie.

La présente invention couvre aussi les compositions lessiviellles notamment pour lessives liquides, comprenant outre les suspensions à base de zéolite et des stabilisants de l'invention, tous les autres additifs connus en détergence tels que des agents de blanchiment, des agents de contrôle des mousses, des agents antirédépôt, des parfums, des solvants, des enzymes, des agents optiques.

Des exemples concrets vont maintenant être donnés.

20 EXEMPLES

Quelques définitions et précisions sont données au préalable.

L'extrait sec de la suspension est donné en pourcentage pondéral de zéolite anhydre déterminé par une mesure de perte au feu à 850 ° C pendant une heure.

Le pH indiqué est donné pour une dispersion aqueuse contenant 1% de zéolite sèche et il est mesuré à l'aide d'une électrode pH haute alcalinité.

La capacité d'échange est donnée par la quantité de calcium (exprimée en mg de CaCO₃) échangée par 1 g de zéolite anhydre à 25 ° C. On réalise la mesure de la manière suivante : 0,4 g de zéolite (exprimé en anhydre) est introduit dans une solution de 5.10⁻³ mole/l CaCl₂. Le mélange est maintenu sous agitation pendant 15 minutes. Après filtration, l'excès de calcium est dosé à pH 10 en retour par l'EDTA en présence d'un indicateur coloré, le noir d'ériochrome T.

On notera que le système de l'invention stabilisant-dispersant ne perturbe pas cette capacité.

En ce qui concerne la rhéologie, on utilise comme rhéomètre le RHEOMAT 30 équipé du système de mesure B centré. La mesure consiste à effectuer un cycle en gradient de vitesse (montée plus descente). La gamme de gradient de vitesse explorée est comprise entre 0,0215 et 157,9 s⁻¹, ce qui correspond à des vitesses de rotation du mobile de 0,0476 à 350 tours par minute. Les viscosités rapportées dans les exemples correspondent à des mesures obtenues durant la descente en gradient de vitesse.

La sédimentation est déterminée en introduisant la suspension de zéolite dans des éprouvettes graduées de 50 à 100 cc. Les volumes de surnageant et de décantat sont mesurés tous les cinq jours. Les éprouvettes sont laissées à température ambiante (20 ° C) ou placées en enceinte thermostatée.

La zéolite utilisée est une zéolite 4A de diamètre moyen de particules primaires de 3,5µm.

Stabilisant succinoglycane

Le succinoglycane utilisé dans les exemples qui suivent peut être préparé de la manière suivante :
On fait fermenter par une souche Agrobacterium tumefaciens I-736 un milieu renfermant (en g/l) :

CSL (corn steep liquor)	11
K ₂ HPO ₄	4
MgSO ₄ · 7H ₂ O	0,5
Saccharose	25
Eau potable qsp	1 l

Ce milieu est fermenté par ladite souche à une température de 28 ° C, dans une cuve de 20 litres BIOLAFFITE^R contenant un volume utile de 15 litres.

Le milieu est soumis à une agitation de 400 tours/mn obtenue au moyen de mobiles de type RUSHTON^R.

Le milieu est aéré sous un débit d'air de 825 l/h.

A la fin de la fermentation, la récupération du succinoglycane a été effectuée à partir de 2 kg de moût.

5 Le moût est traité thermiquement à 90 °C pendant 30 mn.

Au moût ainsi traité sont ajoutés 2300 ml d'alcool isopropylique (IPA). La précipitation est effectuée en présence de 150 g de sulfate de sodium.

Les fibres issues de la précipitation sont ensuite deshydratées 2 fois en présence de 1200 ml d'IPA.

Les fibres sont alors essorées, dilacérées et séchées dans une étuve à 85 °C.

10 La matière sèche récoltée est broyée et tamisée.

On obtient alors une poudre de produit de couleur crème.

EXEMPLE 1 A 3

15

Ces exemples montrent la stabilisation des suspensions de zéolite par le succinoglycane.

La suspension contient 45% en poids de zéolite.

Les résultats sont donnés dans le tableau 1 ci-dessous.

20

Tableau 1

Exemple		1		2	3 comparatif.	
25	Succinoglycane % en poids par rapport à la suspension	0,1		0,05	0	
	pH	11,48		11,48	11,52	
30	Sédimentation surnageant % volume	20 °C	50 °C	20 °C	20 °C	50 °C
	5 jours	0	2	< 1	16	21
	10 jours	< 1	2	2,5	18	23
	15 jours	1	2	3	20	23
	Décantat % volume					
35	5 jours	0	0	0	60	60
	10 jours	0	0	0	60	77
	15 jours	0	0	≤ 1	80	77

40

EXEMPLES 4 A 7

Les résultats sont donnés dans le tableau 2 ci-dessous.

45 En ce qui concerne le RHODORSIL 51 T, les quantités indiquées sont en pourcentages pondéraux pour une solution aqueuse à 50% de silicate.

La résine A est une résine du type décrit plus haut pour laquelle R est un radical méthyl. Cette résine est utilisée ici à l'état sec ou solide. Elle est commercialisée par la Demanderesse sous la forme d'une émulsion sous la référence RHODORSIL 865 A.

50

55

Tableau 2

	Exemple	4	5	6	7 comparatif
5	Suspension % de zéolite anhydre	48,8	49,9	49,2	49,7
	Capacité d'échange	291	297	274	323
	Succinoglycane % en poids par rapport à la suspension	0,08	0,08	0,12	0
10	Dispersant % en poids par rapport à la suspension	Rhodorsil Siliconate 51T 0,17	Rhodorsil Siliconate 51T 0,21	résine A 0,2	0
	pH de la suspension	10,87	10,44	11,48	11,57
15	Rhéologie Viscosité (poises)				
	à 4,74 s ⁻¹	11	15,4	14,4	59,2
	à 32 s ⁻¹	6,3	6,6	6,6	
20	Sédimentation Surnageant en % du volume				
	5 jours	1	0	0	3,5
	10 jours	2	0,5	0	
	15 jours	2	1	1	
25	Décantat en % du volume				
	5 jours	0	0	0	60
	10 jours	< 1	≤ 1	0	
	15 jours	1	1	≤ 1	

EXEMPLES 8 ET 9

L'exemple 8 est un exemple à faible quantité de succinoglycane.

Dans l'exemple 9, on utilise une résine "Résine B" qui est une résine du type décrit plus haut dans laquelle R est un méthyl.

Cette résine est utilisée ici à l'état sec. Elle est commercialisée par la Demanderesse sous la forme d'une émulsion et sous la référence RHODORSIL 878 A.

Les résultats sont donnés dans le tableau 3 ci-dessous.

EXEMPLES 10 A 14

L'exemple 10 décrit l'utilisation à titre de dispersant d'un tensio-actif non-ionique du type sucroglycéride commercialisé par la Demanderesse sous le nom CELYNOL X8063.

L'exemple 11 décrit l'utilisation à titre de dispersant d'un tensio-actif non-ionique du type tristiryphénol éthoxylé commercialisé sous le nom SOPROPHOR S25, commercialisé par la Demanderesse.

L'exemple 12 concerne un dispersant du type tensio-actif anionique qui est un tristiryphénol éthoxylé phosphaté commercialisé sous le nom SOPROPHOR FL, commercialisé par la Demanderesse.

Les exemples 13 à 14 concernent des polymères acryliques. Le polymère 1 est un homopolymère acrylique de masse 2000. Le polymère 2 est un copolymère acrylique-maléique de masse 70 000 et de rapport acrylique/maléique de 60/40.

Les résultats sont donnés dans le tableau 4.

Tableau 3

	Exemple	8	9
5	Suspension % de zéolite anhydre	49,6	49,3
	Capacité d'échange		295
	Succinoglycane en % en poids par rapport à la suspension	0,02	0,12
	Dispersant % en poids par rapport à la suspension	Siliconate 0,2	Résine B 0,2
	pH de la suspension	10,67	11,49
10	<u>Rhéologie</u> Viscosité (poises)		
	à $4,74s^{-1}$	13,3	14
	à $32s^{-1}$	6,9	12,6
15	<u>Sédimentation</u> Surnageant en % du volume		
	5 jours	1	5
	10 jours		5
	15 jours	2	5
20	<u>Décantat</u> en % du volume		
	5 jours	2,5	0
	10 jours		0
	15 jours		0

25

Tableau 4

30	Exemple	10	11	12	13	14
	Suspension % de zéolite anhydre	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3
	Capacité d'échange					
35	Succinoglycane en % en poids par rapport à la suspension	0,04	0,04	0,04	0,08	0,08
	Dispersant % en poids par rapport à la suspension	CELANOL 0,2	SOPROPHOR S25 0,2	SOPROPHOR FL 0,2	POLYMERE 1 0,2	POLYMERE 2 0,2
40	pH de la suspension	11,6	11,6	11,6	11,6	11,6
	<u>Sédimentation</u> Surnageant en % du volume					
	5 jours	0	0	0	0	0
45	10 jours					
	15 jours					
	<u>Décantat</u> en % du volume					
50	5 jours	0	0	0	0	0
	10 jours					
	15 jours					

55

Revendications

1 - Suspension aqueuse à base d'une zéolite, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un succinogly-

cane.

2 - Suspension selon la revendication 1 caractérisée en ce que la zéolite représente de 40 à 51 % du poids de ladite suspension et le succinoglycane de 0,001 à 2 % du poids de ladite suspension.

3 - Suspension selon la revendication 2 caractérisée en ce que le succinoglycane représente de 0,01 à 0,5 % du poids de ladite suspension.

4 - Suspension selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend un succinoglycane obtenu par fermentation d'un milieu comportant au moins une source de carbone assimilable par une souche du type *Pseudomonas*, *Rhizobium meliloti*, *Rhizobium trifoli*, *Alcaligenes faecalis*, *Agrobacterium radiobacter*, *Agrobacterium rhizogenes*, *Agrobacterium tumefaciens*, d'un de leurs recombinants ou d'un de leurs mutants.

5 - Suspension selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend un succinoglycane qui après avoir passé la température de transition présente une viscosité intrinsèque d'au moins 14000 ml/g, notamment au moins 15000 ml/g.

6 - Suspension selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend un succinoglycane obtenu par une souche *Agrobacterium tumefaciens* I-736, un de ses recombinants ou un de ses mutants.

7 - Suspension selon la revendication 6, caractérisée en ce qu'elle comprend un succinoglycane qui, après avoir passé la température de transition, présente une viscosité intrinsèque comprise entre 14000 ml/g et 25000 ml/g.

8 - Suspension selon la revendication 6 ou 7, caractérisée en ce qu'elle comprend un succinoglycane dont les solutions à 0,1% en poids dans l'eau distillée à 25°C présentent des viscosités à 24 heures supérieures à 350 mPa.s, et plus particulièrement comprises entre 400 et 700 mPa.s, les viscosités étant mesurées au moyen d'un viscosimètre LOW SHEAR à un gradient de vitesse de 1 s⁻¹.

9 - Suspension selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, caractérisée en ce qu'elle comprend un succinoglycane dont des solutions aqueuses à 0,2% en poids et dont le pH est de 1,7 et la température de 25°C, présentent une viscosité à 24 heures comprise entre 1000 et 2500 mPa.s, et plus particulièrement comprise entre 1400 et 2000 mPa.s, les viscosités étant mesurées au moyen d'un viscosimètre LOW SHEAR, à un gradient de vitesse de 1 s⁻¹.

10 - Suspension selon l'une quelconque des revendications 6 à 9, caractérisée en ce qu'elle comprend un succinoglycane dont des solutions à 0,2% dans l'eau distillée, soumises à une température de 80°C durant 24 heures, présentent des viscosités comprises entre 500 et 2500 mPa.s, et plus particulièrement comprises entre 1000 et 2000 mPa.s, les viscosités étant mesurées au moyen d'un viscosimètre LOW SHEAR, à un gradient de vitesse de 1 s⁻¹.

11 - Suspension selon l'une quelconque des revendications 6 à 10, caractérisée en ce qu'elle comprend un succinoglycane qui comporte des motifs dérivés du glucose, du galactose et des acides pyruvique, succinique et acétique ou des sels de ces acides selon des proportions molaires, respectivement de 5-8/1-2/0,5-2/0,5 - 2/0,05-2.

12 - Suspension selon la revendication 11, caractérisée en ce qu'elle comprend un succinoglycane pour lequel les proportions molaires précitées sont respectivement de 6-7,5/1 - 1,5/0,5 - 1/0,5 - 1/0,05 - 0,2.

13 - Suspension selon la revendication 10, caractérisée en ce qu'elle comprend un succinoglycane pour lequel les proportions molaires précitées sont respectivement de 7/1/0,5 - 1/0,5 - 1/0,05 - 0,1.

14 - Suspension selon l'une quelconque des revendications 6 à 13, caractérisée en ce qu'elle comprend un succinoglycane obtenu par fermentation d'un milieu comportant comme source de carbone assimilable le glucose, la saccharose ou un hydrolysât d'amidon.

15 - Suspension selon la revendication 14, caractérisée en ce qu'elle comprend un succinoglycane obtenu par fermentation d'un milieu comprenant en outre une source d'azote organique.

16 - Suspension selon la revendication 15, caractérisée en ce que ladite source d'azote organique est choisie dans le groupe comprenant la caséine et les caséinates, les farines de blé, de maïs ou de soja, les extraits de levures, les dry distillers solubles, les protéines de pommes de terre, le corn steep liquor et les solubles de corn steep liquor.

17 - Suspension selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un dispersant.

18 - Suspension selon la revendication 17, caractérisée en ce qu'elle comprend comme dispersant un silicate et/ou un dérivé de silicate.

19 - Suspension selon la revendication 18, caractérisée en ce qu'elle comprend comme dispersant un silicate comportant comme radical organique un groupe alkyle, vinylique ou phényle.

20 - Suspension selon la revendication 17 ou 18, caractérisée en ce qu'elle comprend un silicate alcalin ou alcalinoterreux.

- 21 - Suspension selon la revendication 17, caractérisée en ce qu'elle comprend comme dispersant une résine silicone.
- 22 - Suspension selon la revendication 21, caractérisée en ce que la résine silicone présente, par molécule, au moins deux motifs différents choisis parmi ceux de formule : $R_3SiO_{0,5}$, R_2SiO , $RSiO_{1,5}$ et SiO_2 , les radicaux R, identiques ou différents, étant choisis parmi les radicaux vinyle, phényle, trifluoro-3,3,3 propyle et les radicaux alkyle linéaires ou ramifiés.
- 23 - Suspension selon la revendication 22, caractérisée en ce que la résine silicone est hydroxylée et présente une teneur pondérale en groupe hydroxyle comprise entre 0,1 et 10%.
- 24 - Suspension selon la revendication 17, caractérisée en ce qu'elle comprend un dispersant choisi dans le groupe comprenant les tensio-actifs non ioniques ou anioniques, les composés polymères organiques macromoléculaires, certaines comportant des groupes carboxyles et/ou hydroxyles; les phosphates.
- 25 - Suspension selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend une zéolite de type A, X ou Y, notamment 4A ou 13X.
- 26 - Procédé de préparation d'une suspension aqueuse à base d'une zéolite caractérisée en ce qu'on introduit un succinoglycane dans une suspension aqueuse de zéolite et on mélange.
- 27 - Procédé selon la revendication 26 caractérisée en ce que la zéolite et le succinoglycane sont mis en oeuvre en quantité telle que la zéolite représente de 40 à 51 % du poids de la suspension aqueuse fluide et le succinoglycane de 0,001 à 2 % du poids de la suspension aqueuse fluide.
- 28 - Procédé selon la revendication 26 ou 27 caractérisée en ce que le succinoglycane est mis en oeuvre en quantité telle que le succinoglycane représente de 0,01 à 0,5 % du poids de la suspension finale.
- 29 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 26 à 28 caractérisé en ce que ledit succinoglycane est obtenu par fermentation d'un milieu comportant au moins une source de carbone assimilable par une souche du type *Pseudomonas*, *Rhizobium meliloti*, *Rhizobium trifoli*, *Alcaligenes faecalis*, *Agrobacterium radiobacter*, *Agrobacterium rhizogenes*, *Agrobacterium tumefaciens*, d'un de leurs recombinants ou d'un de leurs mutants.
- 30 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 26 à 29 caractérisé en ce que ledit succinoglycane, après avoir passé la température de transition, présente une viscosité intrinsèque d'au moins 14000 ml/g, notamment au moins 15000 ml/g.
- 31 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 26 à 30, caractérisé en ce que ledit succinoglycane est obtenu par une souche *Agrobacterium tumefaciens* I-736, un de ses recombinants ou un des ses mutants.
- 32 - Procédé selon la revendication 31, caractérisé en ce que ledit succinoglycane, après avoir passé la température de transition, présente une viscosité intrinsèque comprise entre 14000 ml/g et 25000 ml/g.
- 33 - Procédé selon la revendication 31 ou 32, caractérisé en ce que ledit succinoglycane est choisi parmi ceux dont les solutions à 0,1% en poids dans l'eau distillée à 25° C présentent des viscosités à 24 heures supérieures à 350 mPa.s, et plus particulièrement comprises entre 400 et 700 mPa.s, les viscosités étant mesurées au moyen d'un viscosimètre LOW SHEAR à un gradient de vitesse de 1 s⁻¹.
- 34 Procédé selon l'une quelconque des revendications 31 à 33, caractérisé en ce que ledit succinoglycane est choisi parmi ceux dont des solutions aqueuses à 0,2 % en poids et dont le pH est de 1,7 et la température de 25° C, présentent une viscosité à 24 Heures comprise entre 1000 et 2500 mPa.s, et plus particulièrement comprise entre 1400 et 2000 mPa.s, les viscosités étant mesurées au moyen d'un viscosimètre LOW SHEAR, à un gradient de vitesse de 1 s⁻¹.
- 35 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 31 à 34, caractérisé en ce que ledit succinoglycane est choisi parmi ceux dont des solutions à 0,2 % dans l'eau distillée, soumises à une température de 80° C durant 24 heures, présentent des viscosités comprises entre 500 et 2500 mPa.s, et plus particulièrement comprises entre 1000 et 2000 mPa.s, les viscosités étant mesurées au moyen d'un viscosimètre LOW SHEAR, à un gradient de vitesse de 1 s⁻¹.
- 36 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 31 à 35, caractérisé en ce que ledit succinoglycane comporte des motifs dérivés du glucose, du galactose et des acides pyruvique, succinique et acétique ou des sels de ces acides selon des proportions molaires, respectivement de 5-8/1 - 2/0,5 - 2/0,5 - 2/0,05-2.
- 37 - Procédé selon la revendication 36, caractérisé en ce que les proportions molaires précitées sont respectivement de 6-7,5/1 - 1,5/0,5 - 1/0,5 - 1/0,05 - 0,2.
- 38 - Procédé selon la revendication 37, caractérisé en ce que les proportions molaires précitées sont respectivement de 7/1/0,5 1/0,5 - 1/0,05 - 0,1.
- 39 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 31 à 38, caractérisé en ce que ledit succinoglycane est obtenu par fermentation d'un milieu comportant comme source de carbone assimilable le glucose, la saccharose ou un hydrolysat d'amidon.
- 40 - Procédé selon la revendication 39, caractérisé en ce que ledit succinoglycane est obtenu par

fermentation d'un milieu comprenant en outre une source d'azote organique.

41 - Procédé selon la revendication 40, caractérisé en ce que ladite source d'azote organique est choisie dans le groupe comprenant la caséine et les caséinates, les farines de blé, de maïs ou de soja, les extraits de levures, les dry distillers solubles, les protéines de pommes de terre, le corn steep liquor et les solubles

5 de corn steep liquor.

42 - Procédé selon l'une des revendications 26 à 41, caractérisé en ce qu'on introduit en outre un dispersant.

43 - Procédé selon la revendication 42, caractérisé en ce que ledit dispersant est un silicate et/ou un dérivé de silicate.

10 44 - Procédé selon la revendication 43, caractérisé en ce que ledit dispersant est un silicate comportant comme radical organique un groupe alkyle, vinyle ou phényle.

45 - Procédé selon la revendication 42 ou 43, caractérisé en ce que ledit silicate est un silicate alcalin ou alcalinoterreux.

46 - Procédé selon la revendication 42, caractérisé en ce que ledit dispersant est une résine silicone.

15 47 - Procédé selon la revendication 46, caractérisé en ce que la résine silicone présente, par molécule, au moins deux motifs différents choisis parmi ceux de formule : $R_3SiO_{0,5}$, R_2SiO , $RSiO_{1,5}$, et SiO_2 , les radicaux R, identiques ou différents, étant choisis parmi les radicaux vinyle, phényle, trifluoro-3,3,3 propyle et les radicaux alkyle linéaires ou ramifiés.

20 48 - Procédé selon la revendication 47, caractérisé en ce que la résine silicone est hydroxylée et présente une teneur pondérale en groupe hydroxyle comprise entre 0,1 et 10 %.

49 - Procédé selon la revendication 42, caractérisée en ce que ledit dispersant est choisi dans le groupe comprenant les tensio-actifs non ioniques ou anioniques, les composés polymères organiques macromoléculaires, certaines comportant des groupes carboxyles et/ou hydroxyles ; les phosphates.

25 50 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 26 à 49, caractérisé en ce qu'elle comprend une zéolite de type A, X ou Y, notamment 4A ou 13X.

51 - Composition lessivienne, caractérisée en ce qu'elle comprend une suspension de zéolite selon l'une quelconque des revendications 1 à 25.

30

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 90 40 2758

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
A	FR-A-2 512 690 (PCUK PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN) * page 3, lignes 13 - 20; revendications 1, 6 * - - - -	1,24	C 11 D 3/12
A	EP-A-0 092 761 (HOECHST) * revendications 1-5, 7 * - - - -	1-3	
A	EP-A-0 040 445 (SHELL) * revendications 1-5 * - - - -	1-3	
P,A	EP-A-0 351 303 (RHONE-POULENC CHIMIE) * revendications 1-37 * - - - - -	1-6	
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 18 janvier 91	Examineur PFANNENSTEIN H.F.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES 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 T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ----- & : membre de la même famille, document correspondant			