

11 Numéro de publication:

0 422 998 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 90402759.6

(51) Int. Cl.5: C11D 3/12

- 22 Date de dépôt: 05.10.90
- 3 Priorité: 09.10.89 FR 8913138
- Date de publication de la demande: 17.04.91 Bulletin 91/16
- Etats contractants désignés:

 AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE
- Demandeur: RHONE-POULENC CHIMIE
 25, quai Paul Doumer
 F-92408 Courbevoie Cédex(FR)
- (2) Inventeur: Joubert, Daniel 4, allée du Castel F-60500 Chantilly(FR) Inventeur: Malassis, Marc 4, Résidence des Grands Arbres Le Plessis Bouchard F-95130 Franconville(FR)
- Mandataire: Fabre, Madeleine-France et al RHONE-POULENC CHIMIE Service Brevets Chimie 25, quai Paul Doumer F-92408 Courbevoie Cédex(FR)
- 64 Suspension aqueuse de zéolite comprenant un siliconate.
- De La présente invention concerne des suspensions aqueuses de zéolite.

Ces suspensions à viscosité abaissée sont caractérisées en ce qu'elles comprennent un siliconate et/ou un dérivé de siliconate.

Elles peuvent être utilisées plus particulièrement dans la préparation de compositions détergentes.

EP 0 422 998 A1

SUSPENSION AQUEUSE DE ZEOLITE COMPRENANT UN SILICONATE

La présente invention concerne les suspensions aqueuses de zéolite.

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 produits de provoquer une eutrophisation des eaux et donc de poser des problèmes écologiques.

Toutefois, les suspensions aqueuses de zéolites présentent beaucoup de difficultés de manipulation industrielle en raison de leur comportement rhéologique très particulier.

En effet, ces suspensions ont un comportement dilatant. Leur viscosité est très élevée. Elles sont donc difficilement pompables, ce qui rend leur utilisation, par exemple leur introduction dans des bouillies de lessive éventuellement atomisables, difficile voire impossible. En outre, ces suspensions ont tendance à sédimenter ou à gélifier, ce qui les rend difficilement transportables ou stockables. Il y a donc là un réel problème.

L'objet principal de l'invention est par conséquent un système permettant d'obtenir des suspensions aqueuses de zéolite à faible viscosité, notamment pompables.

Un autre objet de l'invention est un système permettant en outre l'obtention d'une suspension aqueuse stable

Dans ce but, les suspensions selon l'invention comprennent des zéolites et elles sont caractérisées en ce qu'elles comportent en outre un siliconate et/ou un dérivé de siliconate.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la suspension aqueuse de zéolite comprend en outre au moins un stabilisant.

L'emploi des siliconates ou dérivés a pour effet de baisser considérablement la viscosité des suspensions de zéolite. Il permet aussi d'obtenir des suspensions manipulables à extrait sec plus élevé par exemple d'au moins 55%. Enfin, on a pu remarquer que les siliconates n'influent pas sur la capacité d'échange des zéolites.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention seront mieux compris à la lecture de la description et des exemples concrets mais non limitatifs qui vont suivre.

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

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 10μm et, avantageusement, entre 0,5 et 5μm, ainsi qu'un pouvoir d'échange théorique de cations supérieur à 100 mg de CaCO₃/g de produit anhydre et de préférence supérieur à 200 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.

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 s⁻¹.l.m⁻², de préférence supérieure à 0,25 et avantageusement comprise entre 0,4 et 4 s⁻¹.l.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 :

x Na₂O, y Al₂O₃, zSiO₂, wH₂O

dans laquelle si y = 1, x = 1, z = 1,8 à 2, w = 0 à 5 et présentant une granulométrie répondant à la distribution suivante en nombre $95\% < 10\mu m$, $99\% < 15\mu m$, 50% compris entre 2 et $6\mu m$ 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 essentielle de l'invention, on emploie dans les suspensions du type décrit cidessus un siliconate et/ou un dérivé de siliconate.

Les siliconates sont des produits bien connus, ce sont des sels de l'acide siliconique ou de ses dérivés. On peut citer notamment les produits répondant à la formule (1) :

R - Si $(OM)_m (OH)_{3-m}$ (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 biphénylyle.

Pour M, on peut citer plus particulièrement le sodium ou le potassium ainsi que les groupes $N^{\dagger}R'_{4}$, $P^{\dagger}R'_{4}$ 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 alcalinoterreux 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 ^R 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.

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.

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 la suspension finale. Cette quantité s'entend ici pour une solution à 50% en poids dans l'eau du siliconate ou dérivé.

Comme cela a été indiqué plus haut, l'emploi des siliconates a pour effet de rendre les suspensions de zéolite pompables et manipulables par suite de leur faible viscosité.

Cependant, il peut être aussi utile de disposer de suspensions qui soient stables, c'est-à-dire qui ne décantent pas ou peu. Dans ce cas, ces suspensions peuvent être transportées ou stockées sans difficultés.

Dans ce but et selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les suspensions comprennent, outre le siliconate, un stabilisant.

Différents types de stabilisants peuvent être utilisés.

50

C'est ainsi que l'on peut employer dans le cadre de la présente invention comme stabilisant un cation

du groupe des alcalino-terreux.

30

On pourra se référer à FR-A-2.568.790 au nom de la Demanderesse dont l'enseignement est incorporé ici à la présente demande.

A titre de cation, on utilise de préférence le magnésium.

Le cation peut, par ailleurs, être apporté sous la forme d'un halogénure notamment d'un chlorure, plus particulièrement on utilise le chlorure de magnésium, par exemple le chlorure de magnésium hexahydraté.

La quantité de cation employée varie généralement entre 0,002 et 0,5% par rapport au poids de la suspension finale.

Comme autres types de stabilisants utilisables selon l'invention, on peut citer les polysaccharides naturels d'origine animale tels que le chitosame et chitine; d'origine végétale tels que carragenanes, alginates, gommes arabiques, guar, caroube, tara, cassia, konjak mannane, et enfin ceux d'origine bactérienne ou biogommes.

Les biogommes sont des polysaccharides de poids moléculaire élevé, généralement supérieur à un million, obtenus par fermentation d'un hydrate de carbone sous l'action d'un microorganisme.

Comme biogomme pouvant être utilisées dans la suspension faisant l'objet de la présente invention, on peut mentionner plus particulièrement, la gomme xanthane c'est-à-dire celle obtenue par fermentation sous l'action de bactéries ou de champignons appartenant au genre Xanthomonas telles que Xanthomonas begoniae , Xanthomonas campestris , Xanthomonas carotae , Xanthomonas hederae , Xanthomonas incanae , Xanthomonas malvacearum , Xanthomonas papavericola , Xanthomonas phaseoli , Xanthomonas pelargonii .

Les gommes xanthanes se trouvent couramment dans le commerce.

Un exemple de produit de ce type est celui vendu sous le nom RHODOPOL par la Demanderesse.

Comme autres gommes, on peut citer la gellan gum obtenue à partir de Pseudomonas Elodea, les gommes Rhamsan et Welan obtenues à partir d'Alcaligenes.

On citera en outre les gommes synthétiques ou modifiées chimiquement comprenant les cellulosiques.

On peut ainsi mettre en oeuvre celles choisies dans le groupe des polyholosides macromoléculaires notamment la cellulose et l'amidon ou leurs dérivés. On peut citer par exemple la carboxyméthylcellulose, la méthylcellulose, l'éthylcellulose, l'hydroxyméthylcellulose, l'amidon cyanoéthylé, l'amidon carboxyméthyle.

Les produits décrits ci-dessus (polysacharides, biogommes, gommes modifiées) sont mis en oeuvre sous forme solide, en poudre, ou en solution aqueuse.

Ils sont généralement utilisés dans une quantité qui varie entre 0,001 et 2%, et plus particulièrement de 0,01 et 0,5% en poids par rapport à la suspension finale.

Comme autre type de stabilisants, on peut citer les acides carboxyliques et leurs sels et en particulier les acides acétique, formique, oxalique, malique, citrique et tartrique.

On peut aussi mentionner les sels alcalins tels que NaHCO $_3$, NaCl, Na $_2$ CO $_3$, Na $_2$ SO $_4$ et le pyrophosphate ou tripolyphosphate de sodium.

Pour ces deux types de stabilisants, on utilise des quantités en pourcentage pondéral par rapport à la suspension de 0,05 à 10%.

On peut encore employer les polymères solubles dans l'eau de l'acide acrylique réticulés avec un polyallyléther de sucrose, par exemple dans une proportion d'environ 1% et ayant une moyenne d'environ 5,8 groupes allyle pour chaque molécule de sucrose, les polymères ayant un poids moléculaire supérieur à 1 000 000. Les polymères de ce type peuvent être trouvés dans la série des CARBOPOL par exemple CARBOPOL 934, 940 et 941. Pour ce dernier type de stabilisant, les quantités utilisées en pourcentage pondéral par rapport à la suspension finale varient entre 0,001 et 2%.

Il va de soi que les stabilisants mentionnés ci-dessus peuvent être utilisés seuls ou en combinaison.

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.

Si nécessaire le pH des suspensions 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 lessivielles. Elles peuvent être utilisées dans tout autre domaine que la détergence pour lequel les zéolites sont employées par exemple en papeterie.

La présente invention concerne aussi les compositions lessivielles notamment pour lessives liquides, comprenant outre les suspensions à base de zéolite et des stabilisants de l'invention, tous les autres

EP 0 422 998 A1

additifs connus en détergence tels que des agents de blanchiment, des agents de contrôle des mousses, des agents antirédéposition, des parfums, des colorants, des enzymes, des agents optiques.

Des exemples concrets vont maintenant être donnés.

5

EXEMPLES

Quelques définitions et précisions sont données au préalable.

L'extrait sec de la suspension est donné en pourcentage pondéral en % 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 alcalinite.

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 ou 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.

30 EXEMPLES 1 A 4 A

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

Tableau 1

35

40

| Exemple | 1 comparatif | 2 comparatif | 3 selon l'invention | 4 selon l'invention |
|--|--------------|--------------|------------------------|------------------------|
| Suspension % de zéolite anhydre | 47,5 | 47,5 | 47,2 | 47,6 |
| Capacité d'échange | 303 | 303 | 303 | 303 |
| Siliconate % suspension | 0 | 0 | 0,17 | 0,08 |
| рН | 10,88 | 11,07 | 10,87 | 11,06 |
| Viscosité (en poise) à 5 s ⁻¹ | 12,5 | 27,4 | 0,17 | 6,5 |

45

Le siliconate utilisé est le produit vendu sous la dénomination RHODORSIL SILICONATE 51T par la Demanderesse de formule CH₃Si(OK)₃.

50 F

55

EXEMPLES 5 A 7

Ces exemples concernent l'utilisation des cations magnésium comme stabilisant en addition au siliconate. Le siliconate est le même que celui employé pour les exemples précédents.

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

Bien que la présence d'un stabilisant augmente la viscosité de la suspension, celle-ci reste encore très faible.

EP 0 422 998 A1

Tableau 2

| | Exemples | 5 | 6 | 7 |
|----|--|--------------------|--------------------|----------------------|
| 5 | Suspension % de zéolite anhydre | 47,7 | 47,6 | 47,2 |
| | Capacité d'échange | 302 | 302 | 302 |
| | mgCaCO₃/g zéolite siliconate | 0,2 | 0,2 | 0,17 |
| | % suspension MgCl ₂ , 6H ₂ O % | 0,3 | 0 | 0 |
| | Silicate de Mg % | 0 | 0,2 | 0 |
| 10 | рН | 10,96 | 10,96 | 10,87 |
| | Viscosité poise à 4,74 s ⁻¹ | 1,2 | 0,3 | 0,17 |
| | Décantation surnageant (% volume) | 10 | 22 | 15 |
| | volume | au bout de 5 jours | au bout de 5 jours | au bout de 48 heures |

15

EXEMPLES 8 A 11

20

Les exemples 8 à 9 décrivent l'utilisation de la gomme xanthane comme stabilisant. On utilise toujours le même siliconate. Les résultats sont donnés dans le tableau 3. La quantité de gomme xanthane employée est de 0,12% et 0,1% en poids par rapport à la suspension pour les exemples 8 et 9 respectivement.

L'exemple 10 concerne l'utilisation de l'acide oxalique comme stabilisant. Celui-ci est utilisé à 1% en poids par rapport à la suspension. Les siliconate est le même qu'aux exemples 8 et 9.

L'exemple 11 concerne l'utilisation du Carbopol 941 comme stabilisant à 0,1% en poids par rapport à la suspension.

Tableau 3

| | | , |
|---|---|---|
| • | ۰ | |
| | | |
| | | |

35

25

| | Exemples | 8 | 9 | 10 | 11 |
|---|--|--------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------|
| 5 | Suspension % de zéolite anhydre Capacité d'échange Siliconate (% suspension) pH Viscosité en poise à 5 s ⁻¹ | 47,5 288 0,17 10,86 10,2 | 49,3 288 0,2 11,46 10,2 | 49,3 288 0,1 11,03 6,5 | 49,7 0,1 10,66 3,1 |
| | Sunageant (% volume) | | | | |
|) | 5 jours 10 jours | 3 4 | 1,5 2 | 2 7 | 2 |
| | Décantat % | | | | |
| - | 5 jours 10 jours | < 0,5 0,5 | ≪ 1 1 | 0 ≪1 | 1 |

45

40

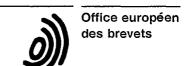
O EXEMPLE 12 COMPARATIF

On utilise une suspension de la même zéolite que les exemples précédents à une concentration de 49,7% et sans aucun additif. Le pH est de 11,57. On observe alors une viscosité à 5s⁻¹ de 59 poises. Au bout de 5 jours, on a 3,5% de surnageant et 60% de décantat.

55

Revendications

- 1 Suspension aqueuse à base d'une zéolite, caractérisée en ce qu'elle comporte en outre un siliconate et/ou un dérivé de siliconate.
- 2 Suspension selon la revendication 1, caractérisée en ce que la zéolite représente de 40 à 51 % du poids de ladite suspension et le siliconate et/ou dérivé de siliconate exprimé en poids de solution de siliconate et/ou de dérivé de siliconate à 50 % en poids dans l'eau, de 0,01 à 2 % du poids de ladite suspension.
- 3 Suspension selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le siliconate et/ou dérivé de siliconate exprimé en poids de solution à 50 % en poids dans l'eau de siliconate et/ou de dérivé de siliconate, représente de 0,05 à 0,3 % du poids de ladite suspension.
- 4 Suspension selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisée en ce qu'elle comprend un siliconate comportant comme radical organique un groupe alkyle, vinyle ou phényle.
 - 5 Suspension selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisée en ce qu'elle comprend un siliconate alcalin ou alcalino-terreux.
- 6 Suspension selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un stabilisant.
 - 7 Suspension selon la revendication 6, caractérisée en ce que le stabilisant est un cation du groupe des alcalino-terreux.
 - 8 Suspension selon la revendication 6, caractérisée en ce que le stabilisant est choisi dans le groupe comprenant les polysaccharides d'origine animale, végétale ; les biogommes.
- 20 9 Suspension selon la revendication 8, caractérisée en ce que la biogomme est une gomme xanthane.
 - 10 Suspension selon la revendication 6 caractérisée en ce que le stabilisant est choisi dans le groupe comprenant les polyholosides-macromoléculaires, notamment la cellulose et l'amidon ou leurs dérivés.
 - 11 Suspension selon la revendication 6, caractérisée en ce que le stabilisant est choisi dans le groupe des acides carboxyliques, des sels alcalins.
- 12 Suspension selon la revendication 6, caractérisé en ce que le stabilisant est un polymère de l'acide acrylique réticulé avec un polyallyléther de sucrose.
 - 13 Procédé de préparation d'une suspension aqueuse à base d'une zéolite caractérisé en ce qu'on introduit un siliconate et/ou un dérivé de siliconate dans un suspension aqueuse de zéolite et on mélange.
- 14 Procédé selon la revendication 13 caractérisé en ce que le siliconate et/ou dérivé de siliconate et la suspension aqueuse de zéolite sont mis en oeuvre en quantité telle que la zéolite représente de 40 à 51 % du poids de la suspension aqueuse finale et le siliconate et/ou dérivé de siliconate, exprimé en poids de solution de siliconate et/ou dérivé de siliconate à 50 % en poids dans l'eau, représente de 0,01 à 2 % du poids de suspension aqueuse finale.
- 15 Procédé selon la revendication 13 ou 14 caractérisé en ce que la quantité de siliconate et/ou dérivé de siliconate mise en oeuvre, exprimée en poids de solution de siliconate et/ou dérivé de siliconate à 50 % en poids dans l'eau, représente de 0,05 à 0,3 % du poids de la suspension aqueuse finale.
 - 16 Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, caractérisé en ce que ledit siliconate comporte comme radical organique un groupe alkyle, vinyle ou phényle.
 - 17 Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 16, caractérisé en ce que ledit un siliconate est alcalin ou alcalino-terreux.
 - 18 Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 17, caractérisé en ce qu'on introduit en outre au moins un stabilisant.
 - 19 Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que le stabilisant est un cation du groupe des alcalino-terreux.
- 45 20 Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que le stabilisant est choisi dans le groupe comprenant les polysaccharides d'origine animale, végétale; les biogommes.
 - 21 Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que la biogomme est une gomme xanthane.
 - 22 Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que le stabilisant est choisi dans le groupe comprenant les polyholosides-macromoléculaires, notamment la cellulose et l'amidon ou leurs dérivés.
- 50 23 Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que le stabilisant est choisi dans le groupe des acides carboxyliques, des sels alcalins.
 - 24 Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que le stabilisant est un polymère de l'acide acrylique réticulé avec un polyallyléther de sucrose.
- 25 Composition lessivielle, caractérisée en ce qu'elle comprend une suspension selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

EP 90 40 2759

| égorie | | ec indication, en cas de besoin, ties pertinentes | | endication oncernée | CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. CI.5) |
|--------|---|--|------------------------------|------------------------|---|
| | | | | | Tamasa (iii olo) |
| Α | EP-A-0 088 158 (DEGUSS | SA) | 1 | | С |
| | * page 5, lignes 1 - 4 * | | | | 11 D 3/12 |
| Λ. | | | | | |
| Α | US-A-4 138 363 (E. HERT * revendications 1-5 * | LENDENG) | 1 | | |
| | Tevendications 1-5 | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | İ | |
| | | | | | |
| | | | | ļ | |
| | | | | ł | |
| | | | | | |
| | | | | 1 | |
| | | | | | |
| | | | | J | |
| | | | | - | DOMAINES TECHNIQUES |
| | | | | 1 | RECHERCHES (int. Cl.5) |
| | | | | ľ | C 11 D |
| | | | | - | C 01 B |
| | | | į |) | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | 1 | Ì | |
| | | | | | |
| | | | ļ | 1 | |
| | | | | ĺ | |
| | | | | | |
| | | | | - | |
| | | | | Ì | |
| | | | | | |
| | | | | ĺ | |
| | | | 1 | ĺ | |
| | | | | - | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| Le | présent rapport de recherche a été é | tabli pour toutes les revendicat | ons | | |
| | Lieu de la recherche | Date d'achèvement de la | recherche | | Examinateur |
| | La Haye | 18 janvier 9 | 1 | F | PFANNENSTEIN H.F. |
| | CATEGORIE DES DOCUMEN | | | | intérieur, mais publié à la |
| | particulièrement pertinent à lui seul particulièrement pertinent en comb | | date de de D: cité dans i | | ès cette date |
| | autre document de la même catégoi | | L: cité pour d | d'autres rais | sons |
| | arrière-plan technologique divulgation non-écrite | | | | amille, document |
| | document intercalaire | | correspon | | |