



⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑳ Numéro de dépôt : **93400976.2**

⑤① Int. Cl.⁵ : **C11D 3/12**

㉔ Date de dépôt : **14.04.93**

③① Priorité : **26.05.92 FR 9206419**

④③ Date de publication de la demande :
01.12.93 Bulletin 93/48

⑧④ Etats contractants désignés :
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU NL
PT SE**

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

⑦② Inventeur : **Boittiaux, Patrick**
10 Rue de l'abbé Pouchard
F-94160 Saint Mande (FR)
Inventeur : **Couvret, Virginie**
12 Rue du Général Camou
F-75007 Paris (FR)
Inventeur : **Joubert, Daniel**
26 Hameau du Bois de Luddé
F-60500 Vineuil Saint Firmin (FR)

⑦④ Mandataire : **Seugnet, Jean Louis et al**
RHONE-POULENC CHIMIE Direction de la
Propriété Industrielle 25, Quai Paul Doumer
F-92408 Courbevoie Cedex (FR)

⑤④ **Utilisation de silico-aluminate amorphe en tant que capteurs de précipités calciques.**

⑤⑦ La présente invention a pour objet l'utilisation dans une composition détergente de silico-aluminate amorphe de métal alcalin en tant que capteurs de précipités calciques.

L'invention concerne également une composition détergente comprenant au moins un silico-aluminate amorphe de métal alcalin, du carbonate de métal alcalin, de préférence le métal alcalin est le sodium, et au moins un inhibiteur de la croissance cristalline du carbonate de calcium, le carbonate de métal alcalin étant présent notamment en tant qu'agent principal d'élimination du calcium ionique.

La présente invention a pour objet l'utilisation dans une composition détergente de silico-aluminate amorphe de métal alcalin en tant que capteurs de précipités calciques.

L'invention concerne également une composition détergente comprenant au moins un silico-aluminate amorphe de métal alcalin, du carbonate de métal alcalin et au moins un inhibiteur de la croissance cristalline du carbonate de calcium, le carbonate de métal alcalin étant l'agent principal d'élimination du calcium ionique. Cette composition détergente peut être mise en oeuvre notamment dans les lessives en poudre pour lave-linge ou pour lave-vaisselle.

Une composition détergente doit avoir un effet dit d'"adoucissement" de l'eau utilisée pour le lavage. Elle doit donc éliminer le calcium et le magnésium qui sont présents dans l'eau sous forme de sels solubles et dans les souillures du linge sous formes complexes plus ou moins solubles. L'élimination du calcium et du magnésium peut se faire soit par complexation sous forme d'espèces solubles, soit par échange d'ions, soit par précipitation. Lorsqu'il s'agit de précipitation, celle-ci doit être contrôlée pour éviter les incrustations sur le linge ou sur la vaisselle ou sur les machines à laver.

Il est connu que ce contrôle de précipitation peut notamment être obtenu par des polymères hydrosolubles ayant une affinité pour le calcium et le magnésium. Cependant, ce contrôle de précipitation peut s'avérer être insuffisant et donc insatisfaisant, cet inconvénient se constatant plus particulièrement dans le cas où la composition détergente comprend, à titre d'agent d'élimination du calcium, du carbonate de sodium.

Un but de l'invention est donc de proposer un moyen simple afin notamment d'obvier à l'inconvénient cité ci-dessus.

Un autre but de l'invention est d'avoir la possibilité de proposer, grâce au moyen cité ci-dessus, une composition détergente dont l'agent principal d'élimination du calcium ne correspond ni à des phosphates, ni à des zéolithes.

Ces buts et d'autres sont atteints par la présente invention qui concerne l'utilisation dans une composition détergente de silico-aluminate amorphe de métal alcalin en tant que capteurs des précipités calciques.

Par "précipités calciques", on entend les précipités calciques qui sont obtenus par précipitation du calcium avec un produit présent dans la composition détergente. Les précipités calciques sont, plus particulièrement, obtenus par précipitation du calcium avec le carbonate de métal alcalin, de préférence le carbonate de sodium, présent dans la composition détergente. Mais, ces précipités calciques peuvent être également obtenus lorsque la composition détergente renferme une faible quantité de phosphates, tels que le tripolyphosphate de sodium, qui séquestrent, dans ces conditions, sous forme insoluble le calcium.

Le silico-aluminate amorphe de métal alcalin susceptible d'être utilisé en tant que capteurs de précipités calciques, selon l'invention, est un produit bien connu en soi et peut être obtenu par le procédé général qui consiste à mélanger, de préférence sous agitation, une solution de silicate de métal alcalin et une solution d'aluminate de métal alcalin ou de sulfate d'aluminium, de l'hydroxyde de métal alcalin peut éventuellement être ajouté, ce mélange se gélifie ou précipite, il est ensuite filtré, lavé puis séché par tout moyen connu en soi.

Le silico-aluminate amorphe de métal alcalin utilisé, de préférence, dans la présente invention a pour formule générale (1): $x M_2O$, $y Al_2O_3$, $z SiO_2$, $w H_2O$, formule dans laquelle M représente un métal alcalin, de préférence le sodium, x est compris entre 0,2 et 2, y est égal à 1, z est compris entre 0,2 et 15 et w appartient aux réels positifs différents de 0. Plus particulièrement, on utilise le silico-aluminate amorphe de formule (1) dans laquelle x est compris entre 0,8 et 1,2, z est compris entre 8 et 15 et w est compris entre 0,3 et 9.

On préfère que le silico-aluminate amorphe utilisé selon l'invention ait une capacité d'échange de calcium supérieure ou égale à 50 mg de $CaCO_3$ /g de silico-aluminate anhydre et/ou ait un pouvoir absorbant supérieur à 100 ml/100g, de préférence supérieur à 150 ml/100g (prise "DOP", norme ISO 787/5).

Ainsi, on peut citer, à titre d'exemples, les Tioxlex 25 et 28[®] fabriqués et commercialisés par Rhône-Poulenc.

Par le biais de cette utilisation, l'invention concerne également une composition détergente caractérisée en qu'elle comprend au moins un silicoaluminate amorphe de métal alcalin, du carbonate de métal alcalin, de préférence le métal alcalin est le sodium, et au moins un inhibiteur de la croissance cristalline du carbonate de calcium, le carbonate de métal alcalin étant présent notamment en tant qu'agent principal d'élimination du calcium ionique.

Le silico-aluminate amorphe de métal alcalin utilisé dans la composition détergente selon l'invention est tel que défini ci-dessus et possède, de préférence, les caractéristiques données antérieurement.

Le carbonate de métal alcalin est présent, dans la composition détergente selon l'invention, notamment en tant qu'agent principal d'élimination du calcium ionique. Ainsi, et selon une variante préférée de l'invention, la quantité minimale de carbonate de métal alcalin présent dans la composition détergente correspond à la quantité nécessaire pour précipiter le calcium ionique. Plus particulièrement, la composition détergente est sans phosphate et sans zéolithe.

Bien entendu, et selon une autre variante de l'invention, la composition selon l'invention peut comprendre

d'autres agents d'élimination du calcium ionique, tels que notamment les phosphates, plus particulièrement les tripolyphosphates de sodium, ou des zéolithes. Dans ces compositions détergentes, le carbonate de métal alcalin élimine plus de la moitié du calcium présent, la quantité totale minimale de ces agents présents dans la composition détergente est alors celle nécessaire pour éliminer le calcium ionique.

Le carbonate de métal alcalin peut également donner l'alcalinité dans certaines compositions détergentes. Dans ces compositions, la quantité de carbonate de métal alcalin correspond alors à la quantité nécessaire pour précipiter le calcium ionique et pour donner au bain lessiviel le pH voulu. Ce pH est, en général, supérieur à 9, de préférence supérieur à 10. Les carbonates de métaux alcalins utilisés peuvent être ceux de qualités courantes.

On entend par "bain lessiviel", la solution aqueuse de lessive (composition détergente) présente dans la machine à laver au cours des cycles de lavage.

Par "inhibiteurs de la croissance cristalline du carbonate de calcium", on entend des produits qui permettent donc de stopper la croissance cristalline des nuclei de carbonate de calcium, sans en empêcher toutefois la nucléation. En effet, sans vouloir lier l'invention à une quelconque théorie scientifique, la présence de ces inhibiteurs se traduit par la disparition rapide du calcium ionique, sans précipitation visible lorsque l'on ajoute du carbonate de métal alcalin dans de l'eau dure. Ces inhibiteurs sont, en général, des polymères hydrosolubles, éventuellement biodégradables. Mais, les acides citrique, tartrique et phosphonique (tel que le Dequest® commercialisé par Monsanto) et leurs sels conviennent également. Parmi les polymères inhibiteurs, on peut notamment citer : les acides polyacryliques, de préférence de poids moléculaires compris entre 2000 et 10000, et leurs sels, les acides copolymères acryliques-maléiques ou - vinyliques, de préférence de poids moléculaires compris entre 50000 et 70000, et leurs sels, les acides polyaspartiques et leurs sels, les biopolymères polyimides décrits dans la demande de brevet français n° 91 04566 déposée le 15 avril 1991 au nom de la Demanderesse. Ces biopolymères présentent une densité de charge COO^- pouvant aller de 0 à 5.10^{-4} mole/g de polymère et susceptibles d'acquérir par hydrolyse dans le bain lessiviel une densité de charge COO^- au moins égale à 10^{-3} mole/g de polymère. Ces inhibiteurs peuvent être utilisés seuls ou en mélange.

Dans ce qui suit et ce qui précède, les pourcentages donnés sont des pourcentages en poids, sauf mention contraire.

La composition lessivielle, selon l'invention, comprend, de préférence, de 2 à 10 % de silico-aluminate amorphe de métal alcalin, de 10 à 30 % de carbonate de métal alcalin et de 3 à 15 % d'inhibiteurs de la croissance cristalline du carbonate de calcium, les pourcentages sont donnés par rapport au poids de ladite composition. Plus particulièrement, la composition lessivielle, selon l'invention, comprend de 2 à 10 % de silico-aluminate amorphe de métal alcalin, de 15 à 25 % de carbonate de métal alcalin et de 3 à 6 % d'inhibiteurs de la croissance cristalline du carbonate de calcium.

La composition détergente peut être préparée par tout moyen connu. Elle peut notamment être préparée par la méthode classique qui consiste à introduire les constituants dans une suspension aqueuse (slurry), cette solution étant ensuite séchée par atomisation.

La composition détergente, selon l'invention, comprend avantageusement du silicate de métal alcalin, de préférence du silicate de sodium. Ce silicate peut être introduit dans la solution aqueuse renfermant les autres constituants de la lessive pour être ensuite co-atomisé.

Selon une variante préférée de l'invention, le carbonate de métal alcalin et le silicate de métal alcalin sont sous forme de cogranulés. Ainsi, la composition lessivielle comprend le silico-aluminate amorphe de métal alcalin, l'inhibiteur de croissance cristalline du carbonate de calcium et des cogranulés sphériques à base de silicate hydraté de métal alcalin et de carbonate de métal alcalin. Ces cogranulés sont décrits dans la demande de brevet français n° 92 03350 déposée le 20 mars 1992 au nom de la Demanderesse et dans la demande de brevet européen n° 0488868 déposée le 25 novembre 1991 au nom de la Demanderesse. Ces cogranulés sont notamment caractérisés par leur procédé de préparation qui consiste à : (a) pulvériser une solution aqueuse à base de silicate de métal alcalin ou à base d'un mélange de silicate et de carbonate de métal alcalin sur un lit roulant de particules à base de carbonate de métal alcalin ou à base du mélange identique silicate-carbonate cité ci-dessus défilant dans un dispositif rotatif de granulation, la vitesse de défilement des particules, l'épaisseur du lit roulant et le débit de la solution pulvérisée étant tels que chaque particule se transforme en un cogranulé plastique en entrant en contact avec d'autres particules, (b) sécher, éventuellement, lesdits cogranulés obtenus en (a), ces étapes étant mises en oeuvre de telle sorte que la rapport pondéral eau associée au silicate / silicate exprimé en sec reste supérieur ou égal à 33/100, de préférence à 36/100.

De préférence, entre les étapes (a) et (b), on soumet les cogranulés à une opération de densification.

On entend par eau associée au silicate, l'eau de ladite solution aqueuse qui n'est pas combinée au carbonate, notamment qui n'est pas sous forme cristallisée.

Selon cette variante de l'invention, les cogranulés sont ajoutés à la composition détergente en post-addition.

Les cogranulés sont mis en oeuvre dans les compositions détergentes selon l'invention pour lave-vaisselle à raison de 3 à 90 % en poids, de préférence de 3 à 70 % en poids, desdites compositions; les quantités mises en oeuvre dans les compositions détergentes selon l'invention pour lave-linge sont de l'ordre de 3 à 60 %, de préférence de l'ordre de 10 à 50 %, du poids desdites compositions (ces quantités sont exprimées en poids de silicate sec par rapport au poids de la composition).

A côté des constituants de la composition détergente faisant l'objet de l'invention, peut être présent également au moins un agent tensio-actif en quantité pouvant aller de 8 à 30 %, de préférence de l'ordre de 10 à 15 %, du poids de ladite composition.

Parmi ces agents tensio-actifs, on peut citer:

- les agents tensio-actifs anioniques du type savons de métaux alcalins (sels alcalins d'acides gras en $C_8 - C_{24}$), sulfonates alcalins (alcoylbenzène sulfonates en $C_8 - C_{13}$, alcoylsulfonates en $C_{12} - C_{16}$), alcools gras en $C_8 - C_{16}$ oxyéthylénés et sulfatés, alkylphénols en $C_8 - C_{13}$ oxyéthylénés et sulfatés, les sulfosuccinates alcalins (alcoyl- sulfosuccinates en $C_{12} - C_{16}$)...
- les agents tensio-actifs non ioniques du type alcoylphénols en $C_8 - C_{12}$ polyoxyéthylénés, alcools aliphatiques en $C_8 - C_{22}$ oxyéthylénés, les copolymères bloc oxyde d'éthylène - oxyde de propylène, les amides carboxyliques éventuellement polyoxyéthylénés,
- les agents tensio-actifs amphotères du type alcoyldiméthyl- bétaines,
- les agents tensio-actifs cationiques du type chlorures ou bromures d'alkyltriméthylammonium, d'alkyldiméthyléthylammonium.

Divers constituants peuvent en outre être présents dans la composition lessivienne, tels que:

- acide nitriloacétique jusqu'à environ 10 % du poids total de formulation,
- des agents de blanchiment du type perborates, percarbonates, chloroisocyanurates, N, N, N', N'-tétraacétyléthylènediamine (TAED) jusqu'à environ 30 % du poids total de ladite composition détergente,
- des agents anti-redéposition du type carboxyméthylcellulose, méthylcellulose en quantités pouvant aller jusqu'à environ 5 % du poids total de ladite composition détergente,
- des charges du type sulfate de sodium pour les détergents en poudre en quantité pouvant aller jusqu'à 50 % du poids total de ladite composition.

Les exemples suivants illustrent l'invention, sans en limiter, toutefois, sa portée.

EXEMPLE COMPARATIF 1

Cinétique de séquestration du calcium

On mesure le calcium libre dans un bain de 100 ml d'eau à l'aide d'une électrode spécifique du calcium ionique (Orion®).

L'eau a une concentration en Ca^{++} de 3 moles/litre.

A $t=0$, 0,1 g de matière sèche interagissant avec le calcium de l'eau est introduit.

Dans cet exemple, le carbonate de sodium seul est introduit.

EXEMPLES 2 ET 3

Même principe qu'à l'exemple comparatif 1, du Tixolex 25® est ajouté au carbonate de sodium avec les rapports massiques suivants:

Tixolex 25® / carbonate égal à 75/25 (exemple2),

Tixolex 25® / carbonate égal à 25/75 (exemple3).

Le tableau I rassemble les résultats.

Dans ce tableau, les concentrations sont exprimées en mole par litre.

TABLEAU I

EXEMPLES	$[Ca^{++}]_{t=0}$	$[Ca^{++}]_{t=100ms}$	$[Ca^{++}]_{t=300ms}$
1	3	0,25	0,1
2	3	1,5	0,8
3	3	0,1	0,05

EXEMPLES 4 ET 5

Deux formules détergentes pour lave-vaisselle ont été testées.

5

Synthèse des cogramulés

10

Le système de granulation est constitué d'une assiette plate de diamètre 800 mm et de profondeur de 100 mm. Lors de la granulation, la vitesse de rotation est de l'ordre de 35 tr/mm et l'inclinaison de l'axe de rotation par rapport à l'horizontal est de l'ordre de 55°. L'assiette à granuler est alimentée en continu à un débit de 21,4 kg/h par une poudre constituée de fines particules de carbonate de sodium dont les caractéristiques principales sont les suivantes:

15

- titre en alcalinité: 99,61 %
- teneur en eau (en poids) = 0,12 %
- densité de remplissage non tassée = 0,56g/cm³
- diamètre médian = 95 microns
- taux d'insolubles = 58 mg/kg

20

Sur cette poudre amenée en rotation dans l'assiette à granuler, est pulvérisée à l'aide d'air à 80° C une solution de silicate de sodium à un débit de 13,4 l/h à une température de 80°C par l'intermédiaire d'une buse bi-fluide située à une distance de 20 cm du fond du drageoir. Le taux de matière active et le rapport molaire SiO₂/Na₂O de la solution pulvérisée est respectivement 43 % (en poids) et 2.

Le temps de séjour moyen d'une particule dans l'assiette est d'environ 10 à 15 minutes. La température des particules en sortie d'assiette est la température ambiante.

25

Les granulés en sortie d'assiette sont introduits dans un tube tournant à parois lisses de diamètre 500 mm, de longueur 1300mm et présentant une inclinaison de l'ordre de 5 %. Le diaphragme de sortie est ajusté de telle façon que le temps de séjour moyen d'une particule soit d'environ 40 mn. La vitesse de rotation du tambour (18 tr/mn) est choisie de façon à avoir un lit roulant de particules, ce qui favorise la densification de ces dernières.

30

Les granulés ainsi obtenus sont séchés dans un lit fluidisé à une température de l'ordre de 80° C (température de l'air de fluidisation égale à 85°-90° C) pendant 10 à 15 mn.

Le produit ainsi séché présente les caractéristiques suivantes:

35

- teneur en carbonate (en poids) = 65 %
- teneur en silicate (en poids) = 21 % ± 0,5 %
- teneur en eau (en poids) = 13,5 %
- densité de remplissage non tassée = 0,90 g/cm³
- % en poids de refus à 1 mm = 10,8 %
- diamètre médian = 0,73 mm
- % en poids de passant à 0,2 mm = 6 %
- 90 % (en poids) du produit se dissout en 50 s (solution aqueuse à 35 g/l à 20°C),
- 95 % (en poids) du produit se dissout en 65 s (solution aqueuse à 35 g/l à 20°C),
- blancheur L = 96,3
- résistance à l'attrition : 7 %,

40

Les granulés présentent une excellente tenue au stockage.

45

Préparation des formules détergentes

Les cogramulés synthétisés sont introduits dans un Lodige M5G® à des additifs afin d'obtenir des compositions pour lave-vaisselle.

Les compositions figurent au tableau II.

50

Ces compositions sont testées dans un lave-vaisselle ménager MIELE® dont l'adoucisseur d'eau n'est pas régénéré; de ce fait il délivre une eau calcaire présentant une dureté totale de 30° TH français.

Avec chaque composition utilisée à 3 g / litre d'eau, on procède à 10 lavages cumulés de plaques de verre sodo-calcaire, au départ parfaitement propres.

Les plaques sont ensuite soumises à une mesure photométrique à l'aide d'un appareil GARDNER.

55

On mesure la quantité totale de lumière L renvoyée par l'échantillon (système de mesure Lab).

TABLEAU II

EXEMPLES	4	5
cogranulés	54%	49%
Tixolex 25 ®	5%	10%
citrate de sodium	25%	25%
perborate monohydraté	11%	11%
TAED	2%	2%
enzymes	1%	1%
surfactants	2%	2%
L	55	20

Une composition sans Tixolex a également été testée (59% de cogranulés, reste identique aux formulations des exemples 4 et 5), le L obtenu est de 63.

EXEMPLES COMPARATIFS 6, 7, 8 ET 9

Des formules détergentes pour lave-linge ont été testées. Leurs compositions figurent au tableau III.

Dans le cas où la formule détergente comprend des cogranulés, ces cogranulés sont ceux décrits aux exemples 4 et 5 et sont introduits par mélange à sec aux additifs afin d'obtenir les compositions pour lave-linge.

Le silicate de sodium indiqué dans le tableau III est de rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de 2 et d'extrait sec 80%.

Test de performance d'antiincrustation

Ce test est réalisé dans une machine à tambour SCHULTESS SUPER 6 DE LUXE ®.

Les conditions des essais sont les suivantes:

- cycle utilisé: 60°C
- durée totale du cycle = 65 minutes; pas de prélavage
- nombre de cycles : 25 lavages cumulés
- dureté de l'eau : 21,2 degrés hydrotimétriques français
- tissu test utilisé: bande témoin répondant exactement aux spécifications développées dans la norme NFT 73.600
- charge de linge: 3 kg de serviettes éponges 100 % coton
- doses de lessive: 5 g/l

On sèche les éprouvettes ayant subi 25 lavages : on les pèse et les calcine à 900°C.

On mesure le % de poids de cendres par rapport au poids des éprouvettes de départ ("Incrustations" dans le tableau III).

EXEMPLE 10

Même principe que dans les exemples comparatifs 6, 7, 8 et 9, du Tixolex 25 est ajouté à la formulation de l'exemple comparatif 9 (voir composition dans le tableau III).

Les résultats du test de ces 5 derniers exemples sont rassemblés dans le tableau III.

TABLEAU III

EXEMPLES	6	7	8	9	10
ZEOLITHE 4A	25				
SILICATE DE SODIUM	6				
CARBONATE DE SODIUM	12				
COGRANULES		45	45	40	40
SOKALAN CP5	5		5	5	5
CITRATE DE SODIUM				5	5
TIXOLEX 25					5
SULFATE DE SOUDE	7	10	5	5	
PERBORATE MONOHYDRATE	15	15	15	15	15
TAED	5	5	5	5	5
LAB ® (80%)	10	10	10	10	10
CEMULSOL ® (DB618, LA40, LA90)	8	8	8	8	8
MAGILEX 120 ®	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
ENZYMES	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
TINOPAL DMSX et SOP ®	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
SILICONES en POUDRE	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
CARBOXYMETHYL CELLULOSE	2	2	2	2	2
INCRUSTATIONS	1,56	6,03	3,66	3,22	1,8

Revendications

1. Utilisation dans une composition détergente de silico-aluminate amorphe de métal alcalin en tant que cap-
teurs de précipités calciques.
2. Utilisation selon la revendication 1 caractérisée en ce que les précipités calciques sont obtenus par pré-
cipitation du calcium avec le carbonate de métal alcalin, de préférence le carbonate de sodium, présent
dans la composition détergente.
3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2 caractérisée en ce que le silicoaluminate amorphe de métal alcalin
a pour formule générale (1) : $x \text{ M}_2\text{O}$, $y \text{ Al}_2\text{O}_3$, $z \text{ SiO}_2$, $w \text{ H}_2\text{O}$, formule dans laquelle M représente un métal
alcalin, de préférence le sodium, x est compris entre 0,2 et 2, y est égal à 1, z est compris entre 0,2 et 15
et w appartient aux réels positifs différents de 0.
4. Utilisation selon la revendication 3 caractérisée en ce que le silico-aluminate amorphe est de formule (1),
formule (1) dans laquelle x est compris entre 0,8 et 1,2, z est compris entre 8 et 15 et w est compris entre
0,3 et 9.
5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le silico-alumi-
nate amorphe de métal alcalin a une capacité d'échange de calcium supérieure ou égale à 50 mg de
 CaCO_3/g de silico-aluminate anhydre et/ou a un pouvoir absorbant supérieur à 100 ml/100g, de préférence
supérieur à 150 ml/100g.
6. Composition détergente caractérisée en qu'elle comprend au moins un silico-aluminate amorphe de métal
alcalin, du carbonate de métal alcalin, de préférence le métal alcalin est le sodium, et au moins un inhibiteur
de la croissance cristalline du carbonate de calcium, le carbonate de métal alcalin étant présent notam-
ment en tant qu'agent principal d'élimination du calcium ionique.
7. Composition détergente selon la revendication 6 caractérisée en ce qu'elle est sans phosphate et sans
zéolithe.
8. Composition selon la revendication 6 ou 7 caractérisée en ce que le silicoaluminate amorphe de métal
alcalin a pour formule générale (1) : $x \text{ M}_2\text{O}$, $y \text{ Al}_2\text{O}_3$, $z \text{ SiO}_2$, $w \text{ H}_2\text{O}$, formule dans laquelle M représente
un métal alcalin, de préférence le sodium, x est compris entre 0,2 et 2, y est égal à 1, z est compris entre
0,2 et 15 et w appartient aux réels positifs différents de 0.
9. Composition selon la revendication 8 caractérisée en ce que le silicoaluminate amorphe est de formule
(1), formule (1) dans laquelle x est compris entre 0,8 et 1,2, z est compris entre 8 et 15 et w est compris
entre 0,3 et 9.
10. Composition selon l'une quelconque des revendications 6 à 9 caractérisée en ce que le silico-aluminate
amorphe de métal alcalin a une capacité d'échange de calcium supérieure ou égale à 50 mg de CaCO_3/g
de silico-aluminate anhydre et/ou a un pouvoir absorbant supérieur à 100 ml/100g, de préférence supé-
rieur à 150 ml/100g.
11. Composition selon l'une quelconque des revendications 6 à 10 caractérisée en ce que l'inhibiteur de la
croissance cristalline du carbonate de calcium est choisi parmi les acides citrique, tartrique et phospho-
nique et leurs sels, les acides polyacryliques, de préférence de poids moléculaires compris entre 2000 et
10000, et leurs sels, les acides copolymères acryliques-maléiques ou -vinyliques, de préférence de poids
moléculaires compris entre 50000 et 70000, et leurs sels, les acides polyaspartiques et leurs sels, les bio-
polymères polyimides présentant une densité de charge COO^- pouvant aller de 0 à $5 \cdot 10^{-4}$ mole/g de po-
lymère et susceptibles d'acquérir par hydrolyse dans le bain lessiviel une densité de charge COO^- au
moins égale à 10^{-3} mole/g de polymère, seuls ou en mélange.
12. Composition selon l'une quelconque des revendications 6 à 11 caractérisée en ce qu'elle comprend de 2
à 10 % de silico-aluminate amorphe de métal alcalin, de 10 à 30 % de carbonate de métal alcalin et de 3
à 15 % d'inhibiteur de la croissance cristalline du carbonate de calcium.
13. Composition selon la revendication 12 caractérisée en ce qu'elle comprend de 2 à 10 % de silico-aluminate
amorphe de métal alcalin, de 15 à 25 % de carbonate de métal alcalin et de 3 à 6 % d'inhibiteur de la

croissance cristalline du carbonate de calcium.

- 5 **14.** Composition selon l'une quelconque des revendications 6 à 13 caractérisée en ce qu'elle comprend du silicate de métal alcalin, de préférence du silicate de sodium.
- 10 **15.** Composition selon l'une quelconque des revendications 6 à 14 caractérisée en ce qu'elle comprend du silico-aluminate amorphe, des inhibiteurs de croissance cristalline du carbonate de calcium et des cogra-
nulés sphériques à base de silicate hydraté de métal alcalin et de carbonate de métal alcalin.
- 10 **16.** Composition selon l'une quelconque des revendications 6 à 15 caractérisée en ce qu'elle comprend également au moins un agent tensio-actif en quantité pouvant aller de 8 à 30 %.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 93 40 0976

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)
X	EP-A-0 150 613 (UNILEVER)	1-3,6	C11D3/12
Y	* le document en entier *	11	

X	EP-A-0 097 512 (UNILEVER)	1-3,6	
Y	* le document en entier *	11	

Y	EP-A-0 319 053 (UNILEVER)	11	
	* page 3, ligne 49 - ligne 55; exemples *		
	* page 5, ligne 37 - ligne 55 *		

Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
LA HAYE		15 JUIN 1993	DELZANT J-F.
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>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</p> <p>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</p>			

EPO FORM 1503 03.82 (P0402)