



(19)

Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

EP 0 751 212 A1

(12)

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:  
02.01.1997 Bulletin 1997/01

(51) Int Cl.6: C11D 3/08, C11D 7/14,  
C11D 3/00

(21) Numéro de dépôt: 96401384.1

(22) Date de dépôt: 24.06.1996

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

(72) Inventeur: Froute, Agnès  
75011 Paris (FR)

(30) Priorité: 26.06.1995 FR 9507634

(74) Mandataire: Fabre, Madeleine-France et al  
RHONE-POULENC CHIMIE,  
Direction de la Propriété Industrielle,  
25 Quai Paul Doumer  
92408 Courbevoie Cédex (FR)

(71) Demandeur: RHONE-POULENC CHIMIE  
92408 Courbevoie Cédex (FR)

(54) **Utilisation de cogranulés de carbonate et de silicate comme inhibiteur de corrosion pour le lave-vaisselle**

(57) Utilisation, comme agents alcalins réducteurs de la corrosion visible du verre et des décors de verre et de porcelaine, dans des compositions détergentes notamment pour le lavage en lave-vaisselle, de cogra-

nulés comprenant un carbonate de métal alcalin et un silicate de métal alcalin présentant un rapport pondéral, exprimé en sec, carbonate/silicate de l'ordre de 45/55 à 80/20, avec un rapport pondéral eau/silicate exprimé en sec d'au moins 33/100.

**Description**

La présente invention vise l'utilisation de cogranulés à base de carbonate de métal alcalin et de silicate de métal alcalin, comme agents alcalins réducteurs de la corrosion visible du verre et des décors de verre ou de porcelaine, dans les compositions détergentes notamment pour le lavage en lave-vaisselle.

Les silicates de métaux alcalins, notamment les silicates de sodium sont largement utilisés dans les compositions détergentes pour lave-vaisselle. Ils apportent un effet tampon, le pouvoir détergent et l'action dispersante dans le bain lessiviel.

Les métasilicates (rapport  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$  égal à 1 où M représente un métal alcalin) ont particulièrement été employés dans les lessives pour lave-vaisselle en raison de leur pouvoir détergent élevé. Cependant, ces produits de forte alcalinité présentaient l'inconvénient de détériorer la surface du verre et de dégrader les décors de verre ou de porcelaine. Il apparaissait ainsi, après un certain nombre de lavages avec ces lessives, un dépoli du verre, des irisations colorées, des stries blanches ou encore un voile blanchâtre continu sur le verre, de même qu'une dégradation des décors. Ils ont été progressivement remplacés par les disilicates (rapport  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$  égal à 2) qui présentent les avantages des métasilicates alcalins énumérés précédemment. Cependant, même si ces disilicates possèdent une alcalinité plus faible que les métasilicates, ils ne protègent toujours pas suffisamment le verre et les décors contre la corrosion.

Dans certaines compositions, on a remplacé les silicates par des tripolyphosphates de sodium, qui assurent des fonctions équivalentes à celles des silicates et qui protègent le verre contre les dépôts temporaires, particulièrement des dépôts de carbonate de calcium. Cependant, les tripolyphosphates présentent eux aussi l'inconvénient d'engendrer la corrosion du verre et des décors. En effet, du fait de leur pouvoir complexant du calcium, ils contribuent à la rupture superficielle du réseau verrier par passage du calcium en solution, ce qui accélère la corrosion du verre ; de même, leur pouvoir complexant ou séquestrant des métaux lourds entraîne la dégradation des décors de verre et de porcelaine. De plus, les tripolyphosphates sont de moins en moins utilisés en détergence en raison des normes environnementales.

La demanderesse a décrit (EP-A-488 868 et EP-A-637 626) l'utilisation de cogranulés à base de carbonate de sodium et de silicate de sodium, ou de silicate de potassium éventuellement en mélange avec lesdits cogranulés, comme agents réducteurs de dépôt temporaire de calcaire (agents "anti-filming") dans des compositions détergentes pour le lavage automatique de la vaisselle.

La Demanderesse a maintenant trouvé que lesdits cogranulés à base de carbonate de sodium et de silicate de sodium peuvent être utilisés dans les compositions détergentes comme agents alcalins réducteurs de la corrosion visible du verre et des décors de verre et de porcelaine, corrosion qui peut survenir lors de lavages successifs dans une machine à laver la vaisselle.

On entend par "corrosion visible" du verre et des décors de verre et de porcelaine, toute modification "visible" de l'aspect de la surface du verre et des décors, par comparaison avec un échantillon de référence non corrodé.

Dans le cas du verre, cette corrosion correspond à une modification chimique de certains éléments de la surface du verre dans la solution détergente. Il s'agit là d'un phénomène différent de celui du dépôt temporaire sur la surface du verre d'un film de calcaire (film qui s'élimine par exemple à l'aide d'une solution d'acide acétique) ou d'un film de produits organiques présents dans la composition détergente (film qui s'élimine à l'aide d'un solvant organique, l'éthanol par exemple).

La corrosion visible du verre peut se manifester sous deux formes :

- 40
- l'irisation correspondant à une colorisation locale ou totale de la surface du verre, colorisation s'intensifiant avec les lavages et pouvant conduire à la formation d'un voile blanchâtre permanent
  - et les rayures permanentes s'intensifiant avec les lavages et pouvant s'accompagner d'une perte de transparence locale ou totale (dépoli).

45 Dans le cas des décors de verre ou de porcelaine, cette corrosion se manifeste par une perte de la brillance, puis des couleurs, voire, au stade ultime, par une disparition totale des décors.

L'invention a pour objet l'utilisation, comme agents alcalins réducteurs de la corrosion visible du verre et des décors de verre ou de porcelaine, dans des compositions détergentes notamment pour le lavage en lave-vaisselle, de cogranulés comprenant un carbonate de métal alcalin et un silicate de métal alcalin de formule  $n\text{SiO}_2 \cdot \text{M}_2\text{O}$ , formule dans laquelle M représente un métal alcalin et  $n$  est de l'ordre de 1,6 à 3,5, de préférence de l'ordre de 1,6 à 2,4, lesdits cogranulés présentant un rapport pondéral, exprimé en sec, carbonate/silicate de l'ordre de 45/55 à 80/20, de préférence de l'ordre de 60/40 à 75/25, avec un rapport pondéral eau/silicate exprimé en sec d'au moins 33/100 environ, de préférence de l'ordre de 40/100 à 120/100.

55 Parmi les cogranulés pouvant être utilisés, on peut citer notamment ceux faisant l'objet des demandes de brevet européen EP-A-488 868 et EP-A-561 656 et répondant à la définition ci-dessus. Ils sont obtenus par adsorption et/ou absorption d'une solution aqueuse de silicate hydraté de métal alcalin, sur un support particulaire chimiquement inerte vis-à-vis du silicate, constitué par un carbonate de métal alcalin.

Ils sont caractérisés notamment par leur teneur en eau.

La quantité de support minéral mise en contact avec la solution de silicate est ajustée de sorte que le rapport pondéral eau / silicate exprimé en sec soit d'au moins 33/100. La limite supérieure de ce rapport correspond aux limites pour lesquelles on garde un silicate sous forme pulvérulente à écoulement fluide ("free flowing"), c'est-à-dire utilisable en détergence. Celui-ci est avantageusement inférieur ou égal à environ 120/100.

La préparation des cogranulés peut se faire par tous les moyens disponibles de mise en contact de la solution de silicate et des particules de carbonate.

Un procédé de préparation consiste à

- 10 - (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,
- 15 - (b) sécher, éventuellement, lesdits cogranulés obtenus en (a), ces étapes étant mises en oeuvre de telle sorte que le rapport pondéral eau / silicate exprimé en sec reste au moins égal à 33/100.

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

Parmi les silicates et les carbonates de métaux alcalins, on peut citer notamment ceux de sodium et de potassium, et tout particulièrement ceux de sodium. A titre d'exemple de cogranulés à base de silicate et de carbonate tels que décrits ci-dessus, on peut citer le Nabion® fabriqué et commercialisé par Rhône-Poulenc.

Lesdits cogranulés peuvent être mis en oeuvre, comme agents alcalins réducteurs de la corrosion visible du verre, en quantités telles qu'ils représentent de l'ordre de 3 à 90%, de préférence de l'ordre de 3 à 70% du poids desdites compositions.

25 A côté des cogranulés, agents alcalins réducteurs de la corrosion visible du verre et des décors, peuvent être présents, dans les compositions détergentes pour le lavage de la vaisselle, les additifs usuels entrant dans la composition des formulations détergentes pour le lavage en machine à laver la vaisselle.

On peut citer notamment

- 30 - les agents tensio-actifs en quantité pouvant aller de 0,5 à 10 %, de préférence de l'ordre de 1 à 5 %, du poids de ladite composition exprimé en matière sèche ; parmi ceux-ci on peut citer :

- 35 . les agents tensio-actifs anioniques du type savons de métaux alcalins (sels alcalins d'acides gras en C<sub>8</sub> - C<sub>24</sub>), sulfonates alcalins (alcoylbenzène sulfonates en C<sub>8</sub> - C<sub>13</sub>, alcoylsulfonates en C<sub>12</sub> - C<sub>16</sub>), alcools gras en C<sub>6</sub> - C<sub>16</sub> oxyéthylénés et sulfatés, alkylphénols en C<sub>8</sub> - C<sub>13</sub> oxyéthylénés et sulfatés, les sulfosuccinates alcalins (alcoylsulfosuccinates en C<sub>12</sub> - C<sub>16</sub>)...
- 40 . les agents tensio-actifs non ioniques du type alcoylphénols en C<sub>6</sub> - C<sub>12</sub> polyoxyéthylénés, alcools aliphatiques en C<sub>8</sub> - C<sub>22</sub> oxyéthylénés, les copolymères bloc oxyde d'éthylène - oxyde de propylène, les amides carboxyliques éventuellement polyoxyéthylénés...,

45 . les agents tensio-actifs amphotères du type alcoyldiméthyl - bétaines

- des "builders" (agents améliorant les propriétés de surface des tensio-actifs) du type :

- 45 . phosphonates organiques du type de ceux de la gamme DEQUEST® de MONSANTO à raison d'au moins 0,5 % du poids total de formulation exprimé en matière sèche,
- . phosphates à raison d'au moins 25 % du poids total de formulation exprimé en matière sèche,
- . acide nitriloacétique jusqu'à environ 10 % du poids total de formulation exprimé en matière sèche,
- . acide citrique, acide gluconique ou acide tartrique ou leurs sels jusqu'à environ 50 % du poids total de formulation exprimé en matière sèche,

- 50 - des agents de blanchiment du type perborates, percarbonates associés ou non au N, N, N', N'-tétraacétyléthylénediamine (TAED) ou des produits chlorés du type des chloroisocyanurates jusqu'à environ 30 % du poids total de ladite composition détergente exprimé en matière sèche,
- des agents anti-incrustation, anti-voile ou anti-tâche du type copolymères d'acide acrylique et d'anhydride maléique ou des homopolymères d'acide acrylique en quantité pouvant aller jusqu'à 10 % environ du poids total de ladite composition détergente exprimé en matière sèche,
- 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 exprimé en matière sèche.

Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif.

**Exemple 1**

5 TEST DE CORROSION DU VERRE

Ce test simplifié de corrosion du verre reproduit certaines conditions de lavage des machines lave-vaisselle, en particulier des cycles de lavage, rinçage et séchage. Nature du verre

10 Le verre utilisé est constitué de lames de microscopie de dimension 2,5 X 7,5 cm, préalablement nettoyées à l'éthanol, lames dont la composition donnée ci-après est proche de celle des verres de table.

Si : 21-43% en poids

Ca : 2,8-5,8% en poids

Mg : 1,6-3,4% en poids

15 Na: 6,8-14,2% en poids

Al : 0,3-0,7% en poids

Mode opératoire

20 On introduit dans récipient 200 ml d'une solution aqueuse de lavage contenant 6g/l de produit à tester. Le récipient est introduit et maintenu dans une étuve à 65°C pendant 1 heure.

Dans ce récipient, on immerge totalement une lame de verre en position inclinée. Le récipient est alors fermé, puis placé dans une étuve à 65°C. La lame est sortie du récipient un jour sur deux, rincée deux fois sur chaque face à l'eau perméée à l'aide d'une pissette, effleurée du doigt pour enlever le film éventuellement formé, séchée à l'air ambiant pendant 2 heures et replongée dans la solution de lavage maintenue à 65°C.

25 A la fin du test, la lame est pesée après refroidissement à température ambiante et la variation de masse relative (en % x 1000) est calculée. Le test est reproduit une autre fois pour confirmation des résultats.

On évalue comme suit la corrosion visible à l'oeil, par rapport à une lame de référence non soumise au test.

30 Evaluation de la corrosion visible

Observation à l'oeil

35 La lame à étudier est placée entre l'oeil de l'expérimentateur et une surface noire plane, dans une pièce normalement éclairée par la lumière du jour face à l'expérimentateur. La lame est posée sur la surface noire (réflexion normale) ou légèrement inclinée à proximité de cette surface, suivant un axe parallèle à celle-ci, ce afin d'intensifier les modifications visibles de surface.

On peut ainsi observer différents degrés d'irisation allant

- 40 . de colorisations homogènes d'abord légères puis intenses de la surface, d'une ou de deux couleurs, le passage d'une couleur à l'autre étant continu, sans bords nets
- . à des colorisations hétérogènes d'abord légères puis intenses de la surface, avec présence de plusieurs zones de couleurs différentes, lesdites zones étant délimitées par des bords nets.

45 Enfin, le pH des solutions est mesuré à température ambiante avant l'immersion de la lame et en fin d'expérience. Ce test simplifié permet de reproduire de façon rapide les différents types de corrosion du verre obtenus par le lavage répété en lave-vaisselle, la succession des cycles de lavage-rinçage-séchage, et ce dans des conditions de concentration et de température proches de celles utilisées dans les lave-vaisselle.

50 On prépare des formulations pour lave-vaisselle par introduction de cogranulés commercialisés par RHONE-POULENC sous la marque NABION® constitués de silicate de sodium de rapport  $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O} = 2$  supporté par du carbonate de sodium léger, cogranulés dont la composition générale est la suivante :

- 55 . teneur en carbonate (en poids) = 55%
- . teneur en silicate (en poids) = 29%
- . teneur en eau (en poids) = 16%

comme agents alcalins dans une composition classique de formulation (sans tripolyphosphate de sodium) pour lave-vaisselle donnée au tableau 1.

On réalise le test de corrosion du verre ci-dessus pendant 110 heures.

Les résultats sont donnés au tableau 1 et comparés à ceux obtenus en mettant en oeuvre, comme agent alcalin à la place desdits cogranulés

- 5 . une solution de silicate de sodium de rapport molaire  $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$  de 2, à 45% de matière active ("silicate liquide R2")  
. ou un mélange d'une poudre de silicate de sodium atomisé de rapport molaire  $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$  de 2 et de carbonate de sodium léger ("silicate atomisé").

10 Le tableau 1 montre que l'utilisation de NABION® comme agent alcalin, se traduit par une perte en masse moindre des lames de verre, ainsi que par une irisation homogène de la surface des lames de verre, contre une irisation plus importante et hétérogène, avec présence de 4 couleurs différentes dans le cas de l'utilisation d'un mélange de carbonate et de silicate ou de silicate seul.

15 **Exemple 2**

On prépare des formulations pour lave-vaisselle par introduction de cogranulés commercialisés par RHONE-POULENC sous la marque NABION® constitués de silicate de sodium de rapport  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2$  supporté par du carbonate de sodium léger, cogranulés dont la composition générale est la suivante :

- 20 . teneur en carbonate (en poids) = 55%  
. teneur en silicate (en poids) = 29%  
. teneur en eau (en poids) = 16%

25 comme agents alcalins dans une composition classique de formulation (contenant du tripolyphosphate de sodium) pour lave-vaisselle donnée au tableau 2.

On réalise le test de corrosion du verre ci-dessus pendant 42 heures.

Le tableau 2 montre que l'utilisation de NABION® comme agent alcalin, se traduit par l'absence de corrosion ou par

30 une irisation homogène de la surface des lames de verre, contre une irisation plus importante et hétérogène, avec présence de 3 ou 4 couleurs différentes dans le cas de l'utilisation d'un mélange de carbonate et de silicate.

**Exemple 3**

On prépare une formulation pour lave-vaisselle par introduction de cogranulés commercialisés par RHONE-POULENC sous la marque NABION® constitués de silicate de sodium de rapport  $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O} = 2$  supporté par du carbonate de sodium léger, cogranulés dont la composition générale est la suivante :

- 35 . teneur en carbonate (en poids) = 55%  
. teneur en silicate (en poids) = 29%  
. teneur en eau (en poids) = 16%

comme agents alcalins dans la formulation (sans tripolyphosphate de sodium) pour lave-vaisselle donnée au tableau 3. On réalise 250 cycles de lavage-rinçage-séchage avec une machine MIELE® automatisée (G 540 Spezial) dans le panier supérieur de laquelle on dispose 4 types différents de verres blancs et 3 types de verres décorés (voir tableau 3).

45 Le cycle de température choisi est de 65°C ; la dose de détergent utilisée à chaque lavage est de 30g, celle du liquide de rinçage commercial de 2g ; après chaque cycle de lavage-rinçage-séchage, la porte est laissée fermée pendant 10 minutes puis ouverte pendant 30 minutes.

L'évaluation de corrosion se fait visuellement avec une échelle allant de 1 à 10 points, en prenant comme référence les verres à l'état neuf ; les points sont distribués comme suit :

- 50 . 10 points correspondent à un état parfait  
. 9 points correspondent à un endommagement à peine visible (traces blanches sur les verres blancs ou matification du décor du verre)  
. 8 points correspondent à un endommagement visible mais néanmoins acceptable pour le consommateur  
. 6 points correspondent à un blanchiment net du verre blanc ou à un enlèvement net du décor  
. 7 points correspondent à un niveau intermédiaire entre 6 et 8.

Les résultats obtenus sont donnés au tableau 3.

Le tableau 3 montre que l'utilisation de NABION® comme agent alcalin, réduit la corrosion visible du verre et des décors de verre, pour tous les verres testés, par comparaison avec un mélange de carbonate et de silicate.

#### Exemple 4

5

#### TEST DE CORROSION DES DECORS DE PORCELAINE

On prépare une formulation pour lave-vaisselle par introduction de cogranulés commercialisés par RHONE-POULENC sous la marque NABION® constitués de silicate de sodium de rapport  $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O} = 2$  supporté par du carbonate de sodium léger, cogranulés dont la composition générale est la suivante :

- teneur en carbonate (en poids) = 55%
- teneur en silicate (en poids) = 29%
- teneur en eau (en poids) = 16%

15

comme agents alcalins dans la formulation (contenant du tripolyphosphate de sodium) pour lave-vaisselle donnée au tableau 4.

On prépare un bain thermostaté à circulation de 20 litres d'eau de dureté 4° TH français portée à 77°C. On y dissout l'équivalent de 2g/l de la formulation détergente. Des assiettes en porcelaine décorée (voir tableau 4) sont ensuite disposées verticalement dans des rails et entièrement plongées dans le bain.

On enchaîne 4 cycles de 16 heures de trempage, avec rinçage intermédiaire entre chaque cycle. Le test dure 64 heures. L'évaluation de la corrosion se fait visuellement avec une échelle allant de 1 à 5 points, par comparaison avec des assiettes neuves, la valeur de 1 point correspondant à l'état neuf et celle de 5 points correspondant à un enlèvement total des décors. Les résultats obtenus sont donnés au tableau 4.

25

Le tableau 4 montre que l'utilisation de NABION® comme agent alcalin, réduit la corrosion visible des décors d'assiettes, pour tous les types d'assiettes testés, par comparaison avec un mélange de carbonate et de silicate.

TABLEAU 1

Formulation	1	2	3
NABION® tel que	30*		
silicate atomisé (exprimé en sec)		8,6	
silicate liquide R2 (exprimé en sec)			8,6
carbonate léger (exprimé en sec)		16,39	0
séquestrant à base de citrate de sodium dihydraté	17	17	17
dispersant à base de polyacrylate de sodium	6	6	6
tensio-actifs non-ioniques	2	2	2
système de blanchiment (perborate, $1\text{H}_2\text{O} + \text{TAED}^{**}$ )	11	11	11
enzyme	2	2	2
sulfate de sodium	30	30	30
eau (qsp 100)	2	7,01	23,4
pH initial	10,57	10,6	10,18
pH final	10,48	10,39	9,9
<b>perte en masse (%x1000)</b>	305,4	363,9	519,8
<b>irisation</b>			
nature	homogène	hétérogène	hétérogène
nombre de couleurs différentes	1	4	4

\* correspondant à 8,6 parties de silicate (exprimées en sec) et 16,39 parties de carbonate (exprimées en sec)

\*\* TAED solution aqueuse à 92% en poids de tetraacétylène diamine

55

EP 0 751 212 A1

TABLEAU 2

Formulation	1	2	3	4
NABION® tel que silicate atomisé (exprimé en sec)	54	15,12	64	17,92
tripolyphosphate de sodium (exprimé en sec)	32,55	32,55	23,25	23,25
carbonate léger (exprimé en sec)		28,08		33,28
tensio-actifs non-ioniques système de blanchiment (perborate, 1H <sub>2</sub> O + TAED)	1 10	1 10	1 10	1 10
sulfate de sodium	0	6,54	0	7,75
eau (qsp 100)	2,45	6,71	1,75	6,8
<b>irisation</b>				
nature	pas de corrosion visible	hétérogène	homogène	hétérogène
nombre de couleurs différentes		3	1	4

TABLEAU 3

Formulation	1	2
NABION® tel que silicate atomisé tel quel	50	18
carbonate dense tel quel		27,5
séquestrant à base de citrate de sodium dihydraté	30	30
dispersant à base de polyacrylate de sodium	5	5
tensio-actifs non-ioniques	1	1
système de blanchiment (perborate, 1H <sub>2</sub> O + TAED)	10	10
sulfate de sodium	4	8,5
<b>évaluation visuelle</b>		
verres blancs		
verres de cristal	10	8
verres standard à fruit, ronds	10	8
verres standard ballon à vin	10	8
verres standard à fruit, octogonaux	10	8
verres à décors		
motifs cerise	7	6
motifs pomme	7	6
motifs bande rouge	7	6

TABLEAU 4

Formulation	1	2
NABION® tel quel silicate atomisé tel quel	40	5

TABLEAU 4 (suite)

	Formulation	1	2
5	carbonate leger tel quel tripolyphosphate de sodium tel quel	30	30
10	tensio-actifs non-ioniques système de blanchiment (percarbonate + TAED) enzymes (amylase + protéase) sulfate de sodium	1,5 7,5 1 20	1,5 7,5 1 20
15	<b>évaluation visuelle</b>		
	porcelaine fine à décors de roses ("old country roses")	2,5	4,5
	porcelaine fine à décors de fraises sauvages ("wild strawberries")	1,5	3,5
	porcelaine standard à décors de feuillage vert	2	2,5

**Revendications**

1. Utilisation, comme agents alcalins réducteurs de la corrosion visible du verre et des décors de verre et de porcelaine, dans des compositions détergentes notamment pour le lavage en lave-vaisselle, de cogranulés comprenant un carbonate de métal alcalin et un silicate de métal alcalin de formule  $n\text{SiO}_2 \cdot \text{M}_2\text{O}$ , formule dans laquelle M représente un métal alcalin et  $n$  est de l'ordre de 1,6 à 3,5, de préférence de l'ordre de 1,6 à 2,4, lesdits cogranulés présentant un rapport pondéral, exprimé en sec, carbonate/silicate de l'ordre de 45/55 à 80/20, de préférence de l'ordre de 60/40 à 75/25, avec un rapport pondéral eau/silicate exprimé en sec d'au moins 33/100 environ, de préférence de l'ordre de 40/100 à 120/100.
2. Utilisation selon la revendication 1), caractérisée en ce que ledit silicate ou carbonate de métal alcalin est un silicate ou carbonate de sodium ou de potassium.
3. Utilisation, comme agents alcalins réducteurs de la corrosion visible du verre et des décors de verre et de porcelaine, dans des compositions détergentes notamment pour le lavage en lave-vaisselle, desdits cogranulés selon la revendication 1) ou 2), selon une quantité correspondant à 3 à 90%, de préférence de l'ordre de 3 à 70% du poids desdites compositions détergentes.

40

45

50

55



Office européen  
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 96 40 1384

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.6)
X	EP 0 486 078 A (EKA NOBEL AB) 20 Mai 1992 * revendications 1,8; exemples * ---	1-3	C11D3/08 C11D7/14 C11D3/00
A	EP 0 561 656 A (RHONE POULENC CHIMIE) 22 Septembre 1993 * le document en entier * ---	1-3	
D,A	EP 0 488 868 A (RHONE POULENC CHIMIE) 3 Juin 1992 * le document en entier * ---	1-3	
A	EP 0 124 143 A (UNILEVER NV ;UNILEVER PLC (GB)) 7 Novembre 1984 * revendications * ---	1	
A	FR 2 183 132 A (DIAMOND SHAMROCK CORP) 14 Décembre 1973 * revendications * ---	1	
A	DE 18 06 733 A (DEGUSSA) 21 Mai 1970 * revendications * ---	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
A	US 5 397 495 A (WINSTON ANTHONY E ET AL) 14 Mars 1995 * revendications * -----	1	C11D
<p>Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications</p>			
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
LA HAYE		19 Septembre 1996	Grittern, A
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 I : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	