

EXAMEN EUROPEEN DE QUALIFICATION 2005

EPREUVE B CHIMIE

Cette épreuve contient :

- | | | |
|---|-------------------------------|--------------------|
| * | Annexe 1
Demande de brevet | 2005/B(Ch)/f/1-9 |
| * | Annexe 2
Notification | 2005/B(Ch)/f/10-11 |
| * | Annexe 3
Document 1 | 2005/B(Ch)/f/12-13 |
| * | Annexe 4
Document 2 | 2005/B(Ch)/f/14-16 |

Annexe 1 (demande de brevet)

La présente invention porte sur une composition détergente pulvérulente contenant du percarbonate de sodium comme agent blanchissant et doté d'une meilleure stabilité au
5 stockage.

Les compositions détergentes répondent à des formulations complexes. Elles comprennent principalement un agent tensio-actif, un adjuvant de détergence et un agent de blanchiment qui remplissent chacun une fonction différente.

10

Les adjuvants de détergence jouent un rôle capital dans le lavage. Ils renforcent l'action détergente et adoucissent l'eau, c'est à dire qu'ils éliminent les ions calcium et magnésium qui proviennent de l'eau et des salissures. Parmi les substances pouvant faire office d'adjuvants de détergence on peut utiliser des agents complexants comme le triphosphate
15 de sodium et des échangeurs d'ions comme les zéolites. Pour préserver l'environnement, on préfère remplacer les phosphates par des zéolites.

20

Les tensio-actifs sont dans les détergents les composants les plus importants, et on les trouve dans tous les types de détergents. En règle générale, les tensio-actifs sont des agents de surface hydrosolubles constitués d'une partie hydrophobe attachée à des groupes hydrophiles ou solubilisants. C'est au tensio-actif qu'est dû l'effet nettoyant.

25

Le blanchiment chimique est utilisé pour enlever les tâches et salissures colorées non lavables qui s'incrustent dans les fibres. L'agent de blanchiment contient de préférence une source de peroxygène qui confère l'action blanchissante au détergent. Pendant longtemps, on a surtout utilisé des blanchissants à base d'oxygène comme le perborate de sodium. Toutefois, ces blanchissants au bore représentant un risque pour l'environnement, les recherches ont été orientées vers d'autres blanchissants à base d'oxygène.

Un intérêt particulier est porté au percarbonate de sodium, qui se dissout rapidement dans l'eau et qui, en plus de son action blanchissante, a aussi un effet alcalinisant qui renforce l'action nettoyante. Le percarbonate de sodium a cependant l'inconvénient d'être peu stable, ce qui limite son utilisation dans des compositions détergentes, notamment celles
5 contenant des zéolites. La stabilité est notamment affectée par l'humidité et des températures dépassant 28 à 30 °C.

De nombreuses tentatives ont été faites pour améliorer la stabilité du percarbonate de sodium, mais aucune d'entre elles n'a permis d'obtenir un produit qui présente une stabilité
10 au stockage suffisante pour être utilisé dans des compositions détergentes. Plusieurs percarbonates enrobés ont été proposés. La plupart de ces produits ont des enrobages qui contiennent des substances nocives pour l'environnement. De plus, ces matières d'enrobage devant être présentes en quantité importante, la quantité d'oxygène actif par gramme de produit enrobé sera donc plus faible puisque l'oxygène actif n'est présent que
15 dans le percarbonate et non pas dans la matière enrobante. Par oxygène actif, on entend la quantité d'oxygène libéré par la décomposition du percarbonate.

La présente invention a donc pour objectif d'améliorer la stabilité du percarbonate de sodium, notamment en présence d'humidité et de températures supérieures à 28-30 °C afin
20 d'obtenir une stabilité au stockage suffisante pour qu'il puisse être utilisé dans des compositions détergentes contenant des zéolites.

Nous avons constaté que la stabilité du percarbonate de sodium dans les détergents peut être améliorée de manière satisfaisante en ajoutant à la composition détergente un sel de
25 métal alcalin d'un acide carboxylique, ou en enrobant les particules de percarbonate de sodium de ce sel de métal alcalin d'un acide carboxylique.

Les sels d'acides carboxyliques utilisés pour obtenir un effet stabilisant sont disponibles dans le commerce. Ils sont choisis dans le groupe consistant de :

- 5 (1) Les sels de métaux alcalins d'acides aliphatiques monocarboxyliques de formule $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ (I), où n est au moins égal à 2. Les acides aliphatiques monocarboxyliques sont, par exemple, l'acide butanoïque ($n = 2$), l'acide pentanoïque ($n = 3$), l'acide hexanoïque ($n = 4$), l'acide heptanoïque ($n = 5$), l'acide octanoïque ($n = 6$), l'acide nonanoïque ($n = 7$), l'acide décanoïque ($n = 8$), l'acide undecanoïque ($n = 9$) ou l'acide dodécanoïque ($n = 10$).
- 10 (2) Les sels de métaux alcalins d'acides aliphatiques dicarboxyliques de formule $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_m\text{COOH}$ (II) où m est compris entre 2 et 12. Les acides dicarboxyliques préférés sont l'acide butanedioïque ($\text{HOOC} - (\text{CH}_2)_2 - \text{COOH}$) et l'acide hexanedioïque ($\text{HOOC} - (\text{CH}_2)_4 - \text{COOH}$).
- 15 (3) Les sels de métaux alcalins d'acides hydroxycarboxyliques (c-à-d. sels de métaux alcalins et d'acides carboxyliques porteurs d'au moins un substituant $-\text{OH}$) où les acides peuvent être par exemple choisis parmi :
- 20 (3.1) Les acides monocarboxyliques comportant au moins un groupe $-\text{OH}$, par exemple l'acide hydracrylique $\text{HOCH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$, l'acide hydroxybutyrique $\text{HOCH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ ou l'acide glycérique $\text{HOCH}_2 - \text{CHOH} - \text{COOH}$.
- 25 (3.2) Les acides dicarboxyliques comportant au moins un groupe $-\text{OH}$, par exemple l'acide tartronique $\text{HOOC} - \text{CHOH} - \text{COOH}$ ou l'acide tartarique $\text{HOOC} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{COOH}$.
- 30 (3.3) Les acides tricarboxyliques comportant un groupe $-\text{OH}$, comme l'acide citrique $\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{OH})(\text{COOH})\text{CH}_2 - \text{COOH}$ ou l'acide agarique $\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{OH})(\text{COOH}) - \text{CH}(\text{COOH}) - (\text{CH}_2)_{15} \text{CH}_3$.

Les sels de métaux alcalins d'acides dicarboxyliques aliphatiques non substitués de formule (II) donnent les meilleurs résultats. La raison n'en est pas encore connue. On obtient également une stabilité satisfaisante avec les sels de métaux alcalins d'acides carboxyliques porteurs d'au moins un substituant –OH (c'est à dire les acides hydroxycarboxyliques décrits en (3)).

De préférence, l'acide carboxylique enrobe le percarbonate de sodium (l'agent de blanchiment). L'acide peut être également ajouté séparément en tant qu'additif à la composition détergente qui contient déjà le percarbonate de sodium (l'agent de blanchiment). Les sels de métaux alcalins d'acides carboxyliques utilisés selon la présente invention améliorent la stabilité du percarbonate de sodium, notamment en milieu chaud et humide.

Un autre avantage du percarbonate de sodium enrobé selon l'invention est que le produit d'enrobage, à savoir le sel d'acide carboxylique, est en tant que tel un bon adjuvant de détergence. Sa présence permet donc de réduire l'utilisation d'autres adjuvants de détergence dans la composition.

L'enrobage du percarbonate de sodium peut être réalisé par n'importe quelle technique classique connue, par exemple par pulvérisation de particules de percarbonate dans un granulateur à assiettes ou un tambour rotatif et séchage. Cependant, les meilleurs résultats ont été obtenus au moyen d'un sécheur à lit fluidisé, où l'enrobage et le séchage ont lieu en une seule étape. Lorsque l'enrobage est effectué à l'aide d'un sécheur à lit fluidisé, un produit très stable est obtenu.

Lorsque le sel de métal alcalin d'acide carboxylique n'enrobe pas le percarbonate de sodium, mais est ajouté séparément comme additif à la composition détergente contenant du percarbonate de sodium, toute technique classique d'incorporation d'additifs à des compositions détergentes peut être utilisée.

La quantité de sel d'acide carboxylique peut varier dans un domaine assez large. Pour obtenir un effet stabilisant celle-ci doit cependant être d'au moins 1% en poids par rapport au percarbonate de sodium. Le sel d'acide carboxylique étant hydrosoluble et un adjuvant de détergence utile, la quantité maximum utilisable n'est pas limitée. Cependant, en
5 pratique une quantité de 50% en poids par rapport au percarbonate de sodium peut être considérée comme un maximum. Toutefois, la quantité en sel d'acide carboxylique varie de préférence entre 5 et 15% en poids par rapport à la quantité de percarbonate de sodium.

Le percarbonate de sodium est utilisé dans des quantités habituellement employées, à
10 savoir entre 1 et 25% en poids par rapport à la composition détergente.

La composition détergente peut aussi contenir des additifs courants. Leur nature et leur concentration dépendent du type de lavage pour lequel elle doit être utilisée. Parmi ces additifs courants, on peut citer les acidifiants, les enzymes, les agents antimoussants, les
15 dispersants, les agents de suspension, les agents antiredéposition et les inhibiteurs de corrosion.

Exemple 1

(a) Sur un sécheur à lit fluidisé, on revêt le percarbonate de sodium d'une solution de citrate de sodium (sel de sodium de l'acide citrique) afin d'obtenir des enrobages de 5 et 10% en poids par rapport à la quantité de percarbonate de sodium. Ces percarbonates enrobés sont ajoutés à un détergent en poudre comprenant une zéolite obtenue par pulvérisation. Les compositions détergentes ainsi obtenues sont stockées à 35°C dans des flacons étanches. Tous les échantillons contiennent 2,0 g de percarbonate de sodium (poids avant l'enrobage) et 8,0 g de poudre détergente.

(b) Le citrate de sodium et le percarbonate de sodium sont ajoutés séparément à la poudre détergente comprenant la zéolite telle qu'indiquée ci-dessus. Les compositions ainsi obtenues contiennent la même quantité de citrate de sodium et de percarbonate de sodium qu'en (a).

(c) Une composition détergente identique à celle utilisée ci-dessus comprenant la même quantité de percarbonate de sodium mais exempte de stabilisant, c'est à dire du sel d'acide carboxylique, est stockée dans les mêmes conditions et utilisée comme échantillon de contrôle.

On mesure la décomposition du percarbonate en déterminant l'oxygène disponible (titrage au permanganate) à intervalles réguliers. La stabilité du percarbonate de sodium dans ces compositions détergentes est indiquée dans le tableau ci-après.

Tableau 1

Quantité de peroxygène (en %) restante en fonction du nombre de jours de stockage à 35°C et de la quantité de sel d'acide carboxylique (enrobage/mélange)

5

Durée (jours)	Sans sel d'acide carboxylique	Citrate de sodium 5% enrobage	Citrate de sodium 10% enrobage	Citrate de sodium 5% mélange	Citrate de sodium 10% mélange
7	89,1	97,0	97,7	95,3	95,4
14	87,1	93,4	95,4	91,7	93,2
28	61,4	91,5	91,5	80,3	83,4
42	57,1	77,4	89,2	65,4	69,2
56	46,8	76,6	86,0	59,6	65,9
70	46,1	74,6	84,7	56,2	64,1

Ces résultats montrent clairement l'avantage qu'il y a à incorporer le citrate de sodium à la composition détergente si l'on veut améliorer la stabilité au stockage du percarbonate de sodium. On notera que l'effet stabilisant est le plus marqué lorsque le citrate de sodium enrobe les particules de percarbonate de sodium (agent de blanchiment).

10

Exemple 2

Plusieurs sels d'acides carboxyliques différents ont également été utilisés pour stabiliser le percarbonate de sodium. Ils ont été testés à raison de 5% en poids par rapport au percarbonate de sodium. Des poudres détergentes comprenant une zéolite obtenue par pulvérisation et les percarbonates de sodium stabilisés ont été stockés à 35 °C dans des flacons étanches comme dans l'exemple 1. La stabilité de ces produits est indiquée dans le tableau 2.

15

Tableau 2

Quantité de peroxygène (en %) restante en fonction du sel d'acide carboxylique ; 5% en enrobage ou en mélange; stockage à 35°C pendant 28 et 70 jours. L'acide carboxylique utilisé pour le sel de sodium est indiqué dans la deuxième colonne de gauche.

Sels sodiques d'acides carboxyliques		28 jours, enrobage	28 jours, mélange	70 jours, enrobage	70 jours, mélange
Pas de sel d'acide carboxylique (exemple comparatif)		61,4		46,1	
Sels sodiques de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$	Acide hexanoïque $n = 4$	82,5	67,4	69,3	57,9
	Acide décanoïque $n = 8$	88,6	73,6	73,5	62,1
	Acide dodécanedioïque $n = 10$	78,7	62,4	60,8	51,2
Sels sodiques de $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_m\text{COOH}$	Acide butanedioïque $m = 2$	96,2	92,3	87,2	83,1
	Acide hexanedioïque $m = 4$	91,4	86,7	82,1	75,4
	Acide tétradécanedioïque $m = 12$	77,2	70,1	63,3	59,8
Sels sodiques d'acides hydroxycarboxyliques	Acide glycérique	82,3	73,2	77,3	65,3
	Acide citrique	91,5	80,3	74,6	56,2
	Acide tartarique	85,3	78,4	75,4	58,1
	Acide agarique	83,7	74,8	72,5	59,0

Ces résultats démontrent clairement l'avantage qu'il y a à incorporer des sels sodiques d'acides carboxyliques dans la composition détergente afin d'améliorer la stabilité au stockage du percarbonate de sodium. Les résultats les plus marquants sont obtenus lorsque le sel d'acide carboxylique enrobe le percarbonate de sodium.

Revendications

1. Composition détergente pulvérulente, comprenant un agent de blanchiment au percarbonate de sodium, un tensio-actif, et une zéolite comme adjuvant de détergence, caractérisée en ce que la composition contient, comme stabilisateur de l'agent de blanchiment au percarbonate de sodium, au moins 1% en poids par rapport au poids de percarbonate de sodium d'un sel de métal alcalin d'acide carboxylique, ledit acide carboxylique étant choisi parmi
 - (1) les acides aliphatiques monocarboxyliques de formule $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ (I), où n est au moins égal à 2,
 - (2) les acides aliphatiques dicarboxyliques de formule $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_m\text{COOH}$ (II), où m varie de 2 à 12 et
 - (3) les acides hydroxycarboxyliques.
2. Composition détergente pulvérulente selon la revendication 1, où le sel de métal alcalin d'acide carboxylique enrobe le percarbonate de sodium.
3. Composition détergente pulvérulente selon la revendication 1, où le sel de métal alcalin d'acide carboxylique et le percarbonate de sodium sont présents dans la composition détergente comme additifs séparés.
4. Composition détergent pulvérulente selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, où le sel de métal alcalin d'acide carboxylique est le citrate de sodium.
5. Utilisation de sels de métaux alcalins d'acides carboxyliques selon la revendication 1, en tant que stabilisateurs du percarbonate de sodium.
6. Agent de blanchiment au percarbonate de sodium, caractérisé en ce que le percarbonate de sodium est enrobé par au moins 1% en poids d'un sel de métal alcalin d'acide carboxylique comme défini à la revendication 1.

Annexe 2 (Notification)

1. Le document D1, qui fait partie de l'état de la technique au titre de l'article 54(2) CBE, porte sur la stabilisation du percarbonate de sodium dans des compositions détergentes contenant des zéolites. Le percarbonate de sodium est stabilisé par l'utilisation d'un sel de métal alcalin d'un acide monocarboxylique de formule $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$, ou d'un sel de métal alcalin d'un acide dicarboxylique de formule $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_m\text{COOH}$ (n et $m \geq 2$). Le sel de métal alcalin enrobe le percarbonate de sodium (8% en poids par rapport au percarbonate de sodium) ou est ajouté séparément, comme additif, à la composition détergente. Il divulgue notamment l'utilisation de l'octanoate de sodium ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$) (voir exemple). L'objet des revendications 1, 2, 3, 5 et 6 est donc antériorisé par D1.

Le document D2, qui appartient également à l'état de la technique au titre de l'article 54(2) CBE, décrit une composition détergente pulvérulente contenant une zéolite, comprenant un tensio-actif, un agent de blanchiment au percarbonate de sodium, de préférence entre 2 et 15% en poids, ou plus préférablement entre 5 et 10% en poids (par rapport à la quantité de percarbonate de sodium) du sel de sodium de l'acide citrique, c'est à dire le citrate de sodium (voir revendications 1 et 2, page 2, second paragraphe et exemple). Par conséquent, l'objet des revendications 1, 3 et 4 manque de nouveauté par rapport à D2.

Par conséquent aucune des revendications ne satisfait aux conditions de l'article 54 CBE.

2. Si le demandeur veut maintenir sa demande, il devra déposer de nouvelles revendications tenant compte des objections qui précèdent. Pour simplifier l'examen de ce nouveau jeu de revendications, le demandeur est prié d'indiquer exactement le fondement des nouvelles revendications dans la demande telle que déposée (article 123(2) CBE, directives E-II, 1). Dans sa réponse, le demandeur doit indiquer la façon dont il a été remédié à l'objection précitée. Il convient notamment de souligner la différence entre les nouvelles revendications et l'état de la technique, et de démontrer en quoi cette différence est significative. En ce qui concerne l'activité inventive, l'opinion du demandeur doit être présentée au moyen de l'approche "problème-solution".

Annexe 3 (Document D1)

Cet article porte sur la stabilisation du percarbonate de sodium. Le percarbonate de sodium est un agent de blanchiment utilisé dans les compositions détergentes. Contrairement aux
5 perborates, il ne pose pas de problème pour l'environnement, mais il a une mauvaise stabilité au stockage, notamment dans des compositions détergentes contenant des zéolites.

Nous avons trouvé un nouveau moyen de stabiliser le percarbonate de sodium. Dans cette
10 nouvelle méthode, le percarbonate de sodium est enrobé d'un sel de métal alcalin d'un acide carboxylique spécifique, de préférence un sel de sodium. Alternativement, on peut obtenir un effet stabilisant suffisant en ajoutant simplement le sel précité à la composition détergente contenant du percarbonate de sodium.

15 Le sel d'acide carboxylique est choisi parmi les sels de métaux alcalins d'acides monocarboxyliques de formule $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$, ou les sels de métaux alcalin d'acides dicarboxyliques de formule $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_m\text{COOH}$, où n et m sont des nombres entiers égaux ou supérieurs à 2. Les acides monocarboxyliques qui peuvent être utilisés pour le sel de
20 métal alcalin sont en particulier les acides octanoïque ($n = 6$) et décanoïque ($n = 8$). Pour les acides dicarboxyliques, on citera les acides heptanedioïque ($m = 5$) ou octanedioïque ($m = 6$).

Une stabilité au stockage suffisante est obtenue avec une quantité de sel de métal alcalin d'acide carboxylique comprise entre 1 et 20%, de préférence entre 5 à 15%, par rapport au
25 poids du percarbonate de sodium.

Exemple

Le percarbonate de sodium est enrobé avec 8% en poids d'octanoate de sodium dans un sécheur à lit fluidisé où l'enrobage et le séchage ont lieu en une seule étape. Il est ensuite
5 ajouté à une composition détergente en poudre d'utilisation courante à raison de 5% en poids par rapport à la composition détergente. La composition détergente comprend un tensio-actif et de 20% en poids de zéolite. Le détergent en poudre est ensuite soumis à un test de stabilité au stockage à 35°C. Au bout de 70 jours, 67% du peroxygène initial subsiste. Ce résultat démontre clairement que les sels de métaux alcalins d'acides
10 carboxyliques décrits ci-dessus augmentent la stabilité au stockage des agents de blanchiment au percarbonate de sodium dans les compositions détergentes contenant des zéolites. L'amélioration de la stabilité est probablement due à la présence, dans l'acide carboxylique, du groupe alkyle non substitué ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-$) ou alkylène non substitué ($-(\text{CH}_2)_m-$).

Annexe 4 (Document D2)

La présente invention porte sur une composition détergente en poudre comprenant, comme adjuvant de détergence, une zéolite et du citrate de sodium (c'est à dire le sel de sodium de l'acide citrique).

Les adjuvants de détergence jouent un rôle essentiel dans le lavage, en neutralisant les effets de la dureté de l'eau et en améliorant la dissolution des salissures. Ils peuvent être choisis parmi plusieurs types de substances telles que le silicate de sodium, les agents complexants comme le triphosphate de sodium et les échangeurs d'ions comme les zéolites. Pour préserver l'environnement, on préfère remplacer les phosphates par les zéolites. Les zéolites lorsque utilisées comme seul adjuvant de détergence ne peuvent cependant pas éviter la redéposition des salissures et la précipitation du carbonate de calcium. Lors de lavages comportant plusieurs cycles, les résultats du lavage sont moins bons en raison de l'accumulation d'incrustations minérales sur le tissu et sur les pièces de la machine à laver. Cette accumulation d'incrustations minérales sur le tissu, non seulement ternit le tissu, mais en plus diminue la souplesse des fibres et de ce fait la durée de vie du tissu.

Il a été trouvé de manière surprenante que l'ajout de citrate de sodium à un détergent contenant une zéolite réduit efficacement la formation d'incrustations. Le citrate de sodium qui agit comme adjuvant de détergence peut être ajouté directement au bain de lavage, mais préférablement est incorporé à la composition détergente. Dans ce cas, on l'utilise dans une quantité comprise environ entre 0,5 et 20% en poids, de préférence environ entre 1 et 10% en poids ou plus préférablement de 1 à 2% en poids de la composition détergente.

La composition détergente présente contient aussi un tensio-actif et un agent de blanchiment. L'agent de blanchiment est choisi parmi les composés peroxygénés tels que le percarbonate de sodium ou le perborate de sodium. Le percarbonate de sodium est cependant de préférence utilisé car même à basse température il se dissout rapidement et
5 exerce pleinement son action blanchissante. Au besoin, on peut stabiliser les particules de percarbonate de sodium en les revêtant à l'aide d'un mélange d'une solution d'acide borique et d'une solution aqueuse de silicate de métal alcalin.

Toutefois, on choisit les quantités de percarbonate de sodium et de citrate de sodium de
10 telle sorte que la quantité de citrate de sodium soit comprise entre 1 et 50% en poids, de préférence entre 2 et 15% en poids ou plus préféablement entre 5 et 10% en poids par rapport à la quantité de percarbonate de sodium.

Les compositions détergentes peuvent aussi contenir des additifs courants, comme les
15 enzymes, les agents antimoussants, les agents de suspensions, les agents antiredéposition et les inhibiteurs de corrosion.

Exemple

20 Du citrate de sodium est ajouté à une composition détergente en poudre qui comprend un tensio-actif, du percarbonate de sodium et une zéolite comme adjuvant de détergence. La composition détergente comprend 10% en poids de la zéolite et 1% en poids de citrate de sodium utilisé comme co-adjuvant de détergence. La quantité de citrate de sodium est de 10% en poids par rapport à la quantité de percarbonate de sodium.

25 L'efficacité de cette composition détergente est mesurée selon la norme EUROPWASH. Elle est comparée à une composition de référence, qui contient 11% en poids de zéolite mais est exempte de citrate de sodium. Les conditions expérimentales étaient les suivantes : 40 ou 70 °C, 100 tours-minutes et dureté de 100 ppm.

Les résultats (moyenne de deux essais) sont indiqués dans le tableau ci-dessous. Ils démontrent que la composition détergente selon l'invention entraîne par rapport à la composition dépourvue de citrate de sodium une réduction des incrustations minérales.

Adjuvant	Co-adjuvant	Incrustations en %	
		40 °C	70 °C
Zéolite	aucun (comparaison)	1,8	3,7
Zéolite	citrate de sodium	0,7	1,4

Revendications

1. Composition détergente pulvérulente comprenant une zéolite, un tensio-actif et un agent de blanchiment sélectionné parmi les composés peroxygénés, caractérisée en ce qu'elle contient du citrate de sodium comme co-adjuvant de détergence.
2. Composition détergente selon la revendication 1 dans laquelle le composé peroxygéné est le percarbonate de sodium.
3. Procédé pour réduire les incrustations minérales sur les tissus et sur les pièces des machines à laver lors de lavages à cycles multiples avec des détergents contenant des zéolites, caractérisé en ce que du citrate de sodium est ajouté comme co-adjuvant de détergence lors du cycle de lavage.