



⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑳ Numéro de dépôt : **91403173.7**

⑤① Int. Cl.⁵ : **C11D 3/08**

㉔ Date de dépôt : **25.11.91**

③① Priorité : **30.11.90 FR 9014999**
24.06.91 FR 9107710

④③ Date de publication de la demande :
03.06.92 Bulletin 92/23

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

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

⑦② Inventeur : **Boittiaux, Patrick**
10, rue de l'Abbé Pouchard
F-94160 Saint-Mande (FR)
Inventeur : **Joubert, Daniel**
26, Hameau du Bois du Luddé
F-60500 Vineuil Saint Firmin (FR)
Inventeur : **Kiefer, Jean-Claude, Lotiss. le**
Grand Caillouet
1, Impasse des Edelweiss, Blaicourt-les-Précy
F-60460 Précy S/Oise (FR)
Inventeur : **Le Roux, Jérôme**
Eschengasse No.6
A-3432-Wilfersdorf (AT)

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

⑤④ **Agent builder à base de silicates de métaux alcalins pour compositions détergentes.**

⑤⑦ Agent "builder" pour composition détergente en poudre, constitué d'un silicate de métal alcalin riche en atomes de silicium sous forme Q₂ et Q₃.

Une solution de silicate de métal alcalin de rapport SiO₂/M₂O de 1,6 à 3,5 se présentant telle quelle avec un extrait sec de 10 - 60 % ou sous forme supportée, notamment sous forme de cogranulés, le rapport pondéral silicate exprimé en sec/eau associée au silicate allant de 100/120 à 100/40, est un exemple de silicate riche en atomes de silicium sous forme Q₂ et Q₃.

Utilisation dans les compositions détergentes en poudre, notamment pour lave-linge et machine à laver la vaisselle.

La présente invention a pour objet un agent "builder" constitué de silicates de métaux alcalins riches en espèces dans lesquelles les atomes de silicium sont sous forme Q_2 et Q_3 , destiné aux compositions détergentes, en particulier aux lessives en poudre notamment pour lave-linge ou pour machine à laver la vaisselle.

On entend par "builder" tout adjuvant actif qui améliore les performances des agents de surface d'une composition détergente.

Il faut que le builder ait un effet dit d'"adoucissement" de l'eau utilisée pour le lavage. Il 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. S'il s'agit de précipitation, celle-ci doit être contrôlée pour éviter les incrustations sur le linge ou les éléments des machines à laver.

Ce contrôle de précipitation est en particulier obtenu par des polymères hydrosolubles ayant une affinité pour le calcium et le magnésium.

Il faut également que le builder ajoute à l'effet émulsionnant des tensio-actifs vis-à-vis des souillures grasses, un effet dispersant vis-à-vis des souillures "pigmentaires" tels les oxydes métalliques, les argiles, la silice, les poussières diverses, l'humus, le calcaire, la suie ...

Cet effet dispersant s'obtient généralement grâce à la présence de polyanions, apportant une forte densité de charges négatives aux interfaces.

Il faut aussi que le builder apporte une force ionique favorable au fonctionnement des tensio-actifs, en particulier par accroissement de la taille des micelles.

Il faut également qu'il apporte des ions OH^- , pour la saponification des graisses et encore, pour l'augmentation des charges superficielles négatives des surfaces textiles et des souillures particulières.

Les silicates sont depuis longtemps considérés comme de bons adjuvants de détergence, mais sont actuellement moins employés dans les compositions sans phosphates pour lave-linge.

Les silicates les plus utilisés dans cette application sont ceux présentant un rapport molaire SiO_2/Na_2O compris entre 1,6 et 2,4. Ils sont commercialisés soit sous forme de solutions concentrées à 35 - 45 % en poids environ d'extrait sec, soit sous forme de silicate en poudre atomisé et éventuellement compacté.

Les solutions commerciales concentrées sont le plus souvent préparées à partir de silicate complètement amorphe dit "vitreux", appelé aussi "verre soluble".

Ces verres solubles sont hydrosolubilisés en autoclave sous pression à 140°C. On obtient ainsi des solutions commerciales présentant un extrait sec de 45 % en poids environ pour un silicate de rapport 2 et 35 % environ pour un silicate de rapport 3,5.

Les solutions concentrées de silicate sont introduites par le formulateur de lessives dans la suspension aqueuse (slurry) renfermant les autres constituants de la lessive. Le slurry est ensuite séché par atomisation. Le silicate, coatomisé et coséché avec les autres constituants, ne renferme plus alors que 20 % d'eau associée par rapport à son poids sec, voire même moins.

Quant au silicate en poudre du commerce, il est obtenu par séchage par atomisation de solutions concentrées de silicate vitreux ; il est nécessaire de conserver 20 à 22 % en poids d'eau par rapport au produit fini pour assurer une bonne solubilité dudit produit.

On a constaté que, lorsqu'il est mis en solution dans un bain de lavage dans la proportion de 1 à 3 g/litre, ce silicate en poudre quine contient que 20 à 22 % en poids d'eau associée (par rapport au produit fini), ne possède que de faibles propriétés builder.

En effet, ce silicate en poudre mis en solution engendre essentiellement des espèces siliciques monomères de formule $Si(OX)_4$ où X représente H ou Na, ne possédant pas d'effet builder. De telles espèces monomères ne peuvent se réassocier entre elles pour former des polyanions que si la concentration en silicate est d'au moins 50 à 500 g/litre et ce lentement.

De telles concentrations en silicate ainsi que la cinétique lente de polymérisation des espèces monomères ne sont pas compatibles avec les conditions et les durées de lavage dans un lave-linge.

Ce qui a été constaté pour une poudre contenant de 20 à 22 % d'eau chimiquement associée (par rapport au produit fini) est bien entendu valable pour les formulations contenant un silicate à 20 % d'eau associée (par rapport au silicate sec) préparées par introduction d'une solution concentrée de silicate dans un slurry, puis séchage.

La demanderesse a constaté que lorsqu'un silicate de métal alcalin est riche en espèces dans lesquelles les atomes de silicium sont sous forme Q_2 et Q_3 , les espèces polyanioniques formées par dilution jusqu'à 1 à 3g/l dans un milieu lessiviel ont une durée de vie suffisante pour leur permettre de jouer un rôle de "builder" en détergence.

L'expression "atomes de silicium sous forme Q_2 et Q_3 " est une représentation du degré d'association des atomes de silicium entre eux ; " Q_2 " signifie que chaque atome de silicium participe à deux liaisons -Si-O-Si-,

les deux liaisons restantes étant une terminaison -Si-O-X où X est un métal alcalin ou H ; "Q₃" signifie que chaque atome de silicium participe à trois liaisons -Si-O-Si-, la liaison restante étant une terminaison -Si-O-X.

L'agent "builder" pour composition détergente, faisant l'objet de l'invention est caractérisé en ce qu'il est constitué d'un silicate de métal alcalin, notamment de sodium ou de potassium, contenant au moins 30 %, de

préférence au moins 50 % d'atomes de silicium sous forme Q₂ et Q₃.

Ledit silicate peut présenter un rapport molaire SiO₂/M₂O de l'ordre de 1,6 à 3,5, de préférence de l'ordre de 1,8 à 2,6.

Ledit agent "builder" peut se présenter sous une forme quelconque, structurée (poudre, granulés...) ou non.

Un premier mode de réalisation de l'invention est un agent "builder" consistant en une solution aqueuse à environ 10-60 %, de préférence environ 35-50 % en poids d'extrait sec d'un silicate de métal alcalin, notamment de sodium ou de potassium, de rapport molaire SiO₂/M₂O de l'ordre de 1,6 à 3,5, de préférence de l'ordre de 1,8 à 2,6.

La solution concentrée de silicate de métal alcalin utilisée comme agent "builder" est de préférence obtenue par hydrosolubilisation de "verres solubles" en autoclave sous pression à 140°C, puis dilution éventuelle ; elle peut également être obtenue par d'autres moyens connus, tels que l'attaque directe de sable par de la soude caustique en solution concentrée.

On constate par analyse RMN que :

. une solution à 45 % d'extrait sec de silicate vitreux de rapport molaire SiO₂/Na₂O = 2 contient 34 % d'espèces Q₃, 51 % d'espèces Q₂, 12 % d'espèces Q₁ et 3 % d'espèces Q₀.

. une solution à 35 % d'extrait sec de rapport 3,5 contient 46 % d'espèces Q₃, 27 % d'espèces Q₂, 16 % d'espèces Q₄, 9 % d'espèces Q₁ et 2 % d'espèces Q₀.

Ladite solution "builder" peut être utilisée en post addition par pulvérisation sur la poudre lessivielle de "bas de tour" dans le cas d'une installation par atomisation ou sur le mélange des composants de la formule lessivielle dans le cas d'un mélange à sec, et ce dans la limite du pouvoir adsorbant des poudres. Le mélange pulvérulent obtenu peut être séché modérément si nécessaire, de façon à ce que le rapport pondéral silicate sec/eau restant associée au silicate soit compris entre 100/120 et 100/40, de préférence entre 100/90 et 100/50.

La quantité de solution de silicate pouvant être mise en oeuvre est telle que le rapport pondéral silicate sec/poudre lessivielle soit compris entre 1/100 et 30/100, de préférence de l'ordre de 10/100 à 20/100.

Un autre mode non limitatif de réalisation de l'invention consiste en une solution aqueuse à environ 10-60 %, de préférence environ 35-50 % en poids d'extrait sec d'un silicate de métal alcalin, notamment de sodium ou de potassium, de rapport molaire SiO₂/M₂O de l'ordre de 1,6 à 3,5, de préférence de l'ordre de 1,8 à 2,6, adsorbée et/ou absorbée sur un support particulaire inerte vis-à-vis du silicate, le rapport pondéral silicate exprimé en sec/eau restant associée au silicate allant de 100/120 à 100/40, de préférence allant de 100/90 à 100/50. "Inerte" signifie chimiquement inerte.

On entend par eau "associée" au silicate, l'eau de la solution supportée qui n'est pas combinée au support minéral, notamment sous forme d'hydrate cristallisé.

Parmi les supports inorganiques de la solution de silicate, on peut citer des composés de préférence hydrosolubles tels que : le carbonate de sodium, le sulfate de sodium, le borate de sodium, le perborate de sodium, le métasilicate de sodium, les phosphates ou polyphosphates tels que phosphate trisodique, tripolyphosphate de sodium..., ces supports étant présents seuls ou en mélange entre eux.

Le support représente généralement de l'ordre de 55 à 95 %, de préférence de l'ordre de 65 à 85 % du poids de la solution supportée exprimé en sec (c'est-à-dire poids de solution exprimé en sec + poids du support).

Ladite solution supportée peut être préparée par adsorption et/ou absorption par mise en contact d'une solution aqueuse concentrée d'un silicate de métal alcalin de rapport molaire SiO₂/M₂O de l'ordre de 1,6 à 3,5, de préférence de l'ordre de 1,8 à 2,6, et présentant un extrait sec de l'ordre de 10 à 60 %, de préférence de l'ordre de 35 à 50 %, avec un support inorganique inerte vis-à-vis de silicate, ledit support étant présent en quantité telle que la quantité d'eau restant associée audit silicate après adsorption et/ou absorption corresponde à un rapport pondéral silicate exprimé en sec/eau associée au silicate de l'ordre de 100/120 à 100/40, de préférence de l'ordre de 100/90 à 100/50.

L'opération de mise en contact peut être réalisée par addition, notamment par pulvérisation, de ladite solution concentrée de silicate sur le support sous forme particulaire, dans tout mélangeur connu à fort cisaillement notamment du type LODIGE®, ou dans les outils de granulation (tambour, assiette ...) ..., à une température de l'ordre de 20 à 95°C, de préférence de l'ordre de 70 à 95°C.

Les supports pouvant être mis en oeuvre sont ceux déjà mentionnés dans la liste ci-dessus.

La quantité et la concentration de la solution de silicate à mettre en oeuvre sont fonction du pouvoir adsorbant et/ou adsorbant du support, en tenant compte d'une éventuelle possibilité pour ledit support de former notamment des hydrates cristallisables ; le taux d'eau non-associée au silicate pouvant se trouver sous forme

d'hydrate dans le support peut être déterminée d'une manière connue par analyse thermique différentielle ou par diffraction X quantitative. L'eau éventuellement combinée au support sous des formes autres que des hydrates définis peut être déterminée par des méthodes physico-chimiques appropriées (thermoporosimétrie, thermogravimétrie, RMN du proton, IR).

5 La limite de pouvoir absorbant et/ou adsorbant dudit support peut être déterminée selon les méthodes connues, par exemple par mesure de l'évolution de l'angle à la base du talus d'éboulement en fonction du taux d'ajout de la solution de silicate.

Si nécessaire le mélange constitué du support et de la solution de silicate peut lui-même être séché, mais de façon modérée de manière à obtenir les proportions désirées d'eau associée au silicate.

10 Les particules de solution de silicate supportée obtenues peuvent être broyées, si désiré, de manière à obtenir un diamètre moyen de l'ordre de 200 à 800 micromètres.

Des solutions de silicate de métal alcalin sous forme adsorbées et/ou absorbées sur un carbonate de métal alcalin et se présentant sous forme de cogranulés sphériques de silicate hydraté de métal alcalin et de carbonate de métal alcalin sont des agents "builder" de l'invention tout particulièrement performants.

15 Lesdits cogranulés sphériques de silicates hydratés de métaux alcalins et de carbonates de métaux alcalins, peuvent être préparés selon un procédé caractérisé en ce que :

- on pulvérise une solution aqueuse à base de silicates de métaux alcalins ou à base d'un mélange de silicates et de carbonates de métaux alcalins sur un lit roulant de particules à base de carbonates de métaux alcalins 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
- 20 en un cogranulé plastique en entrant en contact avec d'autres particules,
- on soumet les cogranulés obtenus à une opération de densification,
- on sèche lesdits cogranulés densifiés, jusqu'à obtenir une teneur en eau associée au silicate correspondant à un rapport pondéral silicate exprimé en sec/eau associée au silicate de l'ordre de 100/120 à 100/40.

25 Parmi les silicates et les carbonates de métaux alcalins on peut citer de préférence ceux de sodium et de potassium, et tout particulièrement ceux de sodium.

La solution aqueuse à base de silicate ou de mélange silicate/carbonate pulvérisée peut présenter un taux d'extrait sec de l'ordre de 30 à 55 % en poids, de préférence de 30 à 45 % en poids ; ledit silicate de métal alcalin présente un rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ de l'ordre de 1,6 à 3,5, de préférence de l'ordre de 1,8 à 2,6 et

30 tout particulièrement voisin de 2 ; ledit carbonate peut éventuellement être présent selon des proportions fonction du produit final désiré.

La pulvérisation de la solution à base de silicate ou de mélange silicate/carbonate est réalisée à une température de l'ordre de 20 à 95°C, de préférence de l'ordre de 70 à 95°C ; celle-ci peut-être favorisée par introduction conjointe (par exemple à l'aide d'une buse bifluide) d'air sous pression à une température du même

35 ordre.

Les particules mises en oeuvre pour préparer les cogranulés sont principalement constituées de carbonate de métal alcalin présentant :

- . un diamètre moyen de l'ordre de 10 à 150 microns, de préférence de l'ordre de 20 à 100 microns et tout particulièrement voisin de 30 à 80 microns,
- 40 . une densité de remplissage non tassée (non bulk density) de l'ordre de 0,4 à 1,1 g/cm³, de préférence de l'ordre de 0,6 à 1,1 g/cm³,
- . une teneur en eau de l'ordre de 0,05 à 0,4%, de préférence de l'ordre de 0,1 à 0,3% en poids,
- . un taux de matières insolubles de l'ordre de 5 à 100 mg/kg, généralement de l'ordre de 10 à 60 mg/kg.

Des qualités courantes broyées ou non de carbonate peuvent être mises en oeuvre.

45 A côté de ces particules de carbonate peuvent être présentes de faibles quantités (moins de 10 % du poids des cogranulés) de particules autres, telles que des polymères antiredéposants (carboxyméthyl - cellulose...), des enzymes...couramment utilisés dans le domaine de la détergence, présentant un diamètre et une densité voisins de ceux des particules de carbonate.

Le dispositif mis en oeuvre pour réaliser l'opération de cogranulation par pulvérisation peut être tout dispositif rotatif du type assiette tournante, drageoir, tambour tournant, mélangeur-granulateur...

50

Un premier mode préférentiel de réalisation de ces cogranulés consiste à utiliser un granulateur rotatif permettant le défilement en couche mince des particules. Les drageoirs présentant un axe de rotation incliné par rapport à l'horizontale selon un angle supérieur à 20°, de préférence supérieur à 40°, sont particulièrement bien appropriés ; leur géométrie peut être très diverse : tronconique, plat, en escalier, une combinaison de ces trois

55 formes ..

Un deuxième mode préférentiel de réalisation de ces cogranulés consiste à utiliser un tambour rotatif, dont l'angle d'inclinaison est d'au moins 3 % et de préférence d'au moins 5 %.

Les particules à base de carbonate défilent à une température de l'ordre de 15 à 200°C, de préférence de

l'ordre de 15 à 120°C et tout particulièrement de l'ordre de 15 à 30°C.

Les quantités de solution à base de silicate ou de mélange silicate/carbonate à pulvériser et de particules à base de carbonate à mettre en oeuvre correspondent à un rapport débit de liquide/débit des particules pouvant aller de 0,2 à 0,8 l/kg, de préférence de 0,4 à 0,7 l/kg et tout particulièrement de 0,62 à 0,7 l/kg, ces valeurs étant exprimées en sels de sodium.

Le débit de la solution pulvérisée, la vitesse de défilement de particules ainsi que l'épaisseur de la couche de particules en défilement sont tels que chaque particule absorbe du liquide et s'agglomère aux autres particules avec lesquelles elle entre en contact afin d'obtenir des granulés plastiques et non une pâte.

La vitesse de défilement des particules et l'épaisseur de la couche sont réglées par le débit d'introduction des particules dans le dispositif de granulation et par les caractéristiques de ce dernier.

Le temps de séjour des particules dans un dispositif du type assiette ou tambour est généralement de l'ordre de 15 à 40 minutes.

Il est à la portée de l'homme de métier, en fonction d'une matière première donnée, d'adapter au produit désiré les caractéristiques de l'appareil utilisé ; à savoir pour un drageoir :

- . sa géométrie (troncônique, plat, en escalier, ou combinaison des trois formes),
- . ses dimensions (profondeur, diamètre),
- . son angle d'inclinaison,
- . sa vitesse de rotation,
- . les positions relatives des alimentations en solide et en liquide.

Pour un tambour :

- . sa géométrie (diamètre du tube)
- . son angle d'inclinaison
- . sa vitesse de rotation
- . la charge du tube
- . les positions relatives des alimentations en solide et en liquide.

Les cogranulés non densifiés et non séchés obtenus présentent des caractéristiques fonction des conditions mises en oeuvre pour réaliser la granulation. Ils présentent généralement :

- . une teneur en silicate de l'ordre de 7 à 30 % en poids, de préférence de l'ordre de 11 à 23 % en poids, et tout particulièrement de l'ordre de 21 à 23 % en poids,
- . une teneur en carbonate de l'ordre de 41 à 75 % en poids, de préférence de l'ordre de 48 à 64 % en poids et tout particulièrement de l'ordre de 48 à 51 % en poids,
- . une teneur en eau de l'ordre de 18 à 29 %, de préférence de l'ordre de 25 à 29 %, en poids, et tout particulièrement de l'ordre de 27 à 29 % en poids.

L'opération de densification peut être réalisée à température ambiante par roulement des cogranulés obtenus à l'étape de granulation dans un dispositif rotatif.

Ce dispositif est de préférence indépendant de celui de granulation.

Cette étape de densification peut avantageusement être réalisée par introduction et séjour des cogranulés dans un tambour rotatif. L'angle d'inclinaison de ce dernier est d'au moins 3 %, de préférence d'au moins 5 %. Les dimensions de ce tambour, sa vitesse de rotation et le temps de séjour des cogranulés sont fonction de la densité recherchée ; le temps de séjour est généralement de l'ordre de 20 minutes à 3 heures, de préférence de l'ordre de 20 à 90 minutes.

Les mélangeurs-granulateurs sont également bien adaptés à cette opération de densification.

Les opérations de cogranulation et de densification peuvent également être réalisées dans le même dispositif, par exemple dans un drageoir en escalier, la densification des cogranulés étant obtenue par roulement desdits cogranulés sur les dernières marches de l'appareil ; de même ces deux opérations peuvent être réalisées dans un tambour à deux sections.

Les cogranulés densifiés sont alors séchés par tout moyen connu. Une méthode particulièrement performante est le séchage en lit fluidisé à l'aide d'un courant d'air à une température de l'ordre de 40 à 90°C, de préférence de 60 à 80°C. Cette opération est réalisée pendant une durée fonction de la température de l'air, de la teneur en eau des cogranulés à la sortie du dispositif de granulation et de celle désirée des cogranulés séchés, ainsi que des conditions de fluidisation ; l'homme de métier sait adapter ces différentes conditions au produit recherché.

Les cogranulés denses séchés présentent généralement :

- une teneur en silicate de l'ordre de 8 à 38 % en poids, de préférence de l'ordre de 14 à 31 % en poids, et tout particulièrement de l'ordre de 24 à 31 % en poids,
- une teneur en carbonate de l'ordre de 47 à 87 % en poids, de préférence de l'ordre de 59 à 81 % en poids, tout particulièrement de l'ordre de 64 à 69 % en poids,
- une teneur en eau de l'ordre de 5 à 25 % en poids, de préférence de l'ordre de 7 à 20 % en poids, et

tout particulièrement de 12 à 20 % en poids,

– une densité de remplissage non tassée de l'ordre de 0,7 à 1,5 g/cm³ de préférence de l'ordre de 0,75 à 1,5 g/cm³ et tout particulièrement de l'ordre de 0,8 à 1 g/cm³,

5 – un diamètre médian (au sens des pourcentages cumulés passants) de l'ordre de 0,4 à 1,8 mm, de préférence de l'ordre de 0,6 à 0,8 mm, avec un écart type log₁₀ de 0,02 à 0,3, de préférence de 0,05 à 0,1.

Ces étapes de cogranulation/densification/séchage permettent d'obtenir des cogranulés à base de silicates hydratés de métaux alcalins et de carbonates de métaux alcalins parfaitement sphériques, denses et se dissolvant rapidement dans l'eau.

10 Des cogranulés sphériques à base de silicates hydratés de sodium et de carbonate de sodium particulièrement adaptés à la préparation de compositions détergentes pour machine à laver la vaisselle et lave-linge sont ceux présentant les caractéristiques suivantes :

– une teneur en silicate de l'ordre de 24 à 31 % en poids,

– une teneur en carbonate de l'ordre de 64 à 69 % en poids,

– une teneur en eau de 12 à 20 % en poids,

15 – une densité de remplissage non tassée de l'ordre de 0,7 à 1,5 g/cm³, de préférence de l'ordre de 0,8 à 1,

– un diamètre médian de l'ordre de 0,4 à 0,8 mm, avec écart type log₁₀ de 0,05 à 0,1.

– une vitesse de dissolution à 90 % dans l'eau inférieure à 2 minutes et à 95 % inférieure à 4 minutes.

20 On entend par vitesse de dissolution à 90 % ou 95 % dans l'eau, le temps nécessaire pour dissoudre 90 % ou 95 % de produit à une concentration de 35 g/l dans de l'eau à 20°C.

25 Lorsqu'il est structuré (poudre, cogranulé...) l'agent "builder" de l'invention est mis en oeuvre dans les compositions détergentes 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 pour lave-linge sont de l'ordre de 3 à 60 %, de préférence de l'ordre de 3 à 40 % du poids desdites compositions (ces quantités sont exprimées en poids de silicate sec par rapport au poids de composition).

A côté de l'agent "builder" faisant l'objet de l'invention est présent dans la composition lessivienne au moins un agent tensio-actif en quantité pouvant aller de 8 à 20 %, de préférence de l'ordre de 10 à 15 % du poids de ladite composition.

Parmi ces agents tensio-actifs on peut citer :

30 – les agents tensio-actifs anioniques du type savons de métaux alcalins (sels alcalins d'acides gras en C₈ - C₂₄), sulfonates alcalins (alcoylbenzène sulfonates en C₈ - C₁₃, alcoylsulfonates en C₁₂ - C₁₆), alcools gras en C₆ - C₁₆ oxyéthylénés et sulfatés, alkylphénols en C₈ - C₁₃ oxyéthylénés et sulfatés, les sulfosuccinates alcalins (alcoylsulfosuccinates en C₁₂ - C₁₆)...

35 – les agents tensio-actifs non ioniques du type alcoylphénols en C₆ - C₁₂ polyoxyéthylénés, alcools aliphatiques en C₈ - C₂₂ oxyéthylénés, les copolymères bloc oxyde d'éthylène - oxyde de propylène, les amides carboxyliques éventuellement polyoxyéthylénés,

– les agents tensio-actifs amphotères du type alcoyldiméthylbétaïnes,

40 – 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 :

– des "builders" du type :

. phosphates à raison de moins de 25 % du poids total de formulation,

. zéolithes jusqu'à environ 40 % du poids total de formulation,

. carbonate de sodium jusqu'à environ 80 % du poids total de formulation,

45 . acide nitriloacétique jusqu'à environ 10 % du poids total de formulation,

. acide citrique, acide tartrique jusqu'à environ 20 % du poids total de formulation, la quantité totale de "builder" correspondant à environ 0,2 à 80 %, de préférence de 20 à 45 % du poids total de ladite composition détergente,

50 – 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 agents anti-incrustation du type copolymères d'acide acrylique et d'anhydride maléïque en quantité pouvant aller jusqu'à 10 % environ du poids total de ladite composition détergente,

55 – 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 détergente.

Les exemples suivants sont donnés à titre indicatif et ne peuvent être considérés comme une limite du domaine et de l'esprit de l'invention.

EXEMPLES 1 à 5

Les performances "builder"

- d'une solution de silicate de sodium de rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2$ à 45 % en poids d'extrait sec (exemple 2)
 - d'une solution de silicate de sodium de rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,4$ à 35 % en poids d'extrait sec (exemple 4) sont mesurées dans un TERGOTOMETRE (US Testing Company, Hoboken, USA), en mélange binaire avec un surfactant anionique LABS (dodecyl benzène sulfonate de sodium linéaire de ALDRICH), les mesures de réflectance étant réalisées à l'aide d'un reflectomètre GARDNER.
- Ces performances sont comparées à celles :
- du LABS seul à 2 g/l (exemple 1)
 - d'une poudre atomisée de silicate de rapport 2 contenant 22 % d'eau (soit 28,2 % d'eau par rapport au silicate sec) (exemple 3)
 - d'une poudre atomisée de silicate de rapport 3,4 contenant 18,6 % d'eau (soit 22,8 % d'eau par rapport au silicate sec) (exemple 5) mises en oeuvre dans les mêmes conditions (4 g/l).
- Les résultats de ces mesures figurent au tableau I

Méthode de Mesure**Principe :**

On simule dans un tergotomètre un lavage en machine simplifié, en lavant à 65°C des éprouvettes de tissus salis normalisés, avec un tensioactif et le builder à tester. Le lavage dure vingt minutes et on mesure la couleur des tissus avant et après lavage. On fait un "blanc", en lavant le même type d'éprouvettes avec le tensioactif seul, pour évaluer la performance du builder testé.

Mode Opérateur :

Le tergotomètre est un appareil constitué de 4 pots de 2 l en inox sur lesquels sont adaptés des pulsateurs que l'on règle à 100 cycles par minute. Les pots sont placés dans une cuve d'eau régulée à 65°C.

1) Dans chaque pot on met 1l d'eau dure du robinet (34°TH français)

Quand l'eau est en température, on introduit :

- 5 éprouvettes de 10 X 12 cm de coton blanc style 405 W de la société TEST FABRIC.
- 5 éprouvettes de 10 X 12 cm de polyester-coton (PEC) blanc de référence n°7435 de la société TEST FABRIC.
- 2 éprouvettes de 10 X 12 cm de coton sali EMPA (mélange d'encre de chine et d'huile d'olive) article 101 de la société GALLÉN.
- 2 éprouvettes de 10 X 12 cm de coton sali vin rouge article 114 de la société GALLÉN.
- 2 éprouvettes de 10 X 12 cm de polyester-coton (PEC) sali EMPA article 104 de la société GALLÉN.

2) On réalise simultanément les 3 opérations suivantes :

- . déclenchement du chronomètre
 - . mise en marche de l'agitation
 - . ajout du mélange builder/tensioactif
- Le builder est testé à 4 g/l (masse comptée en matière sèche de produit) et on y ajoute 2 g/l de LABS.

3) Rinçage

Quand vingt minutes se sont écoulées, on jette l'eau de lavage et on rince les tissus avec 3 X 1l d'eau froide du robinet.

4) Essorage et séchage

On essore les éprouvettes, on les présèche en les étalant individuellement dans du papier absorbant. Les

tissus sont alors passés deux fois dans une glaceuse entre deux feuilles de papier absorbant à une température de 110°C environ.

5) Mesure de couleur

5

On étalonne l'appareil GARDNER par mesure de zéro sur une plaque noire réservée à cet effet puis par lecture de valeurs L, a, b sur une plaque blanche normalisée du même type que la noire.

L situe la couleur dans les teintes du blanc au noir.

L = 100 correspond à éprouvette blanche

10

L = 0 correspond à éprouvette noire

a situe la couleur dans les teintes du vert au rouge.

a > 0 : la couleur tire sur le rouge

a < 0 : la couleur tire sur le vert

b situe la couleur dans les teintes du jaune au bleu.

15

b > 0 : la couleur tire sur le jaune

b < 0 : la couleur tire sur le bleu

Après étalonnage, on fait les mesures proprement dites. Par pot on prend 2 éprouvettes de chaque catégorie de tissus, on fait 5 mesures par éprouvette (c'est-à-dire une au centre et une aux quatre coins) en posant sur le tissu une plaque lourde en métal, puis on fait la moyenne arithmétique des 10 déterminations. On procède de la même façon avec des tissus non lavés.

20

6) Exploitation des résultats

On calcule DL et DE pour chaque essai et pour chaque type de tissu.

25

DL = L après lavage - L avant lavage

Da = a avant lavage - a après lavage

Db = b avant lavage - b après lavage

DE = $\sqrt{DL^2 + Da^2 + Db^2}$ = Détergence

On calcule la moyenne des DL et DE pour chaque produit et chaque type de tissu sali.

30

Puis pour chaque produit, on calcule :

Dét(ergence) coton EMPA = DE moyen coton EMPA

Dét(ergence) PEC EMPA = DE moyen PEC EMPA

Dét(ergence) coton VIN = DE moyen coton VIN

Dét(ergence) cumulée = Somme des détergences coton EMPA, PEC EMPA, coton VIN

35

EXEMPLES 6 et 7

On charge un mélangeur LODIGE M5G® (commercialisé par LODIGE) 800 g de tripolyphosphate anhydre H₂® commercialisé par Rhône-Poulenc.

40

Après fermeture et mise en rotation de l'appareil à une vitesse de 400 t/mn, on introduit par pulvérisation 200 g d'une solution de silicate de sodium de rapport molaire SiO₂/Na₂O = 2 à 45 % d'extrait sec.

Cette addition dure 10 mn ; après 10 mn supplémentaires de mélange par rotation, on évacue le produit que l'on laisse séjourner pendant 2 h sur un plateau à l'air libre et à la température ambiante.

45

Les caractéristiques du produit sont les suivantes :

– TPP partiellement hydraté : 82 % en poids

– silicate de sodium : 9 % en poids

– eau associée au silicate : 9 % en poids, soit 100 % par rapport au silicate sec.

On détermine la quantité d'eau totale contenue dans le produit par la mesure de la perte du poids de ce dernier par chauffage à 500°C ; on mesure d'autre part la quantité d'eau liée sous forme d'hydrates par analyse thermique différentielle. La quantité d'eau associée est calculée par différence entre l'eau totale et l'eau liée sous forme d'hydrate.

50

– diamètre moyen = 250 micromètres

Les performances "builder" de ce produit sont mesurées selon la méthode décrite ci-dessus, en remplaçant toutefois les 2 éprouvettes PEC sali EMPA article 104 par 2 éprouvettes coton sali WFK de la société KRE-FELD, de mêmes dimensions (exemple 6).

55

Ces performances sont comparées à celles d'un mélange de poudres de TPP anhydre H₂® et de silicate atomisé de rapport SiO₂/Na₂O = 2 à 22 % d'eau, selon un rapport pondéral TPP/silicate sec de 800/90, et ce

dans les mêmes conditions (4 g/l) (exemple 7).

Les résultats des mesures figurent au tableau II.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

TABLEAU I

Exemple	1	2	3	4	5
	LABS 2g/l	LABS 2g/l R2 solution 4g/l	LABS 2g/l R2 atomisé 4g/l	LABS 2g/l R3,4 solution 4g/l	LABS 2g/l R3,4 atomisé 4g/l
Det coton EMPA	17,26	19,53	20,23	21,03	21,69
Det PEC EMPA	10,53	21,61	20,93	21,29	18,89
Det coton VIN	17,28	20,48	18,44	20,09	20,28
DET CUMULEE	45,07	61,62	59,60	62,41	60,86

TABLEAU II

Exemple	6	7
	LABS 2g/l R2 solution supportée sur TPP 4g/l	LABS 2g/l R2 atomisée + TPP 4g/l
Det coton blanc	- 0,20	0,06
Det coton KREFELD	14,15	13,47
Det coton EMPA	25,14	25,42
Det coton VIN	19,67	18,77
DET CUMULEE	58,96	57,66

EXEMPLE 8

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/mn 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 :

- 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

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 mn. La température des particules en sortie d'assiette est la température ambiante.

Les granulés sortie 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.

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 :

- 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 %,

Les granulés présentent une excellente tenue au stockage.

Mesure de la résistance à l'attrition :

Matériel :

On utilise le flouromètre, appareil normalisé utilisé pour qualifier les liants hydrauliques et décrits dans la norme française P 15-443.

Mode opératoire :

Tamiser 50g de produit entre le tamis 1200 et 180 microns, à l'aide d'une tamiseuse de laboratoire RO-TO-LAB® (commercialisée par PROLABO).

Récupérer la partie comprise entre 180 et 1200 microns

Peser environ exactement 25 g du produit à tester ; soit M la masse exacte.

Les placer dans le flouromètre.

Peser un filtre du type Soxhlet® (commercialisé par PROLABO) vide et sec et le placer à la partie supérieure du tube de fluidisation ; soit M1 sa masse.

Fluidiser pendant 5 mn (débit d'air sec : 15 l/mn).

Récupérer le produit envolé dans le filtre ainsi que les fines éventuellement déposées sur les parois verticales du tube de fluidisation, à l'aide d'un écouvillon de diamètre adapté. Peser ; soit M2 la masse de ces

fines et du filtre.

Tamiser à nouveau sur ROTO LAB® le résidu dans le fond du tube de fluidisation et récupérer, pour pesée, les fines inférieures à 180 microns ; soit M3 la masse de ces fines.

5 Calcul. Expression du résultat :

Le taux d'attrition est égal au pourcentage de fines < 180 microns formé pendant le temps de fluidisation du produit.

10
$$\text{Attrition \%} = \frac{(M3 + M2 - M1)}{M} \times 100$$

Exemple 9 :

15 On répète les opérations décrites à l'exemple 1 en y apportant les seules modifications suivantes :

Granulation :

- . assiette à granuler : vitesse de rotation de 30 tr/mn,
- . alimentation en poudre : 22kg/h,
- 20 . alimentation en solution de silicate : 13 l/h.

Densification :

- . vitesse de rotation du tambour : 10 tr/mn,

25

Séchage en lit fluidisé :

- . température = 90°C,
- . durée : 20 mn,
- 30 Le produit séché présente les caractéristiques suivantes :
 - teneur en carbonate (en poids) = 60,9 %,
 - teneur en silicate (en poids) = 22,9 % ± 0,5 %,
 - teneur en eau (en poids) = 16,1 %
 - densité de remplissage non tassée = 0,86 g/cm³
 - 35 – % en poids de refus à 1 mm = 2,6 %
 - diamètre médian = 0,64 mm
 - % en poids de passant à 0,2 mm = 7,3 %
 - 90 % (en poids) du produit se dissout en 75 s (solution aqueuse à 35 g/l à 20 °C),
 - 95 % (en poids) du produit se dissout en 102 s (solution aqueuse à 35 g/l à 20°C),
 - 40 – blancheur L = 95,6
 - résistance à l'attrition : 9,2 %
- Les granulés présentent une excellente tenue au stockage.

Exemple 10 :

45

Le système de granulation est constitué d'un tambour tournant à 40 tr/mn, à parois lisses de diamètre 500 mm, de longueur 1300 mm et présentant une inclinaison de l'ordre de 7,5 %. Le diaphragme de sortie est ajusté de telle façon que le temps de séjour moyen d'une particule soit de l'ordre de 15 à 20 mn.

Le tambour est alimenté en continu à un débit de 37 kg/h par une poudre de carbonate présentant les mêmes caractéristiques que celles de la poudre des exemples 1 et 2.

Sur cette poudre amenée en rotation dans le tambour, est pulvérisée à l'aide d'air à 80°C par l'intermédiaire d'une buse bi-fluide à jet plat située au premier tiers du tambour, une solution de silicate (présentant un taux de matière active de 45,6 % en poids et un rapport pondéral SiO₂/Na₂O de 2) à 80°C avec un débit de 18 l/h.

Les cogranulés à la sortie du tambour sont à la température ambiante et présentent une densité de 0,68 g/cm³.

55

Les cogranulés sont alors densifiés en discontinu pendant une heure dans un tambour rotatif à parois lisses de diamètre 500 mm, de longueur 1300 mm et présentant une inclinaison de 5%.

La vitesse de rotation du tambour est de 20 tr/mn.

Les granulés ainsi obtenus sont séchés dans un lit fluidisé à une température de l'ordre de 65°C (température de l'air de fluidisation égale à 70°C) pendant 15 mn.

Le produit séché présente les caractéristiques suivantes :

- teneur en carbonate (en poids) = 62 %,
 - teneur en silicate (en poids) = 20,5 % $\pm$ 0,5 %,
 - teneur en eau (en poids) = 17,6 %
 - densité de remplissage non tassée = 0,820
 - % en poids de refus à 1 mm = 5 %,
 - diamètre médian = 0,65 mm
 - % en poids de passant à 0,2 mm = 0,6 %
 - 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 63 s (solution aqueuse à 35 g/l à 20°C),
- Les granulés présentent une excellente tenue au stockage.

Exemple 11 :

On répète les opérations décrites à l'exemple 3, en y apportant la seule modification suivante :

Densification :

- . en discontinu pendant 2 heures.
 - Le produit séché présente les caractéristiques suivantes :
 - teneur en carbonate (en poids) = 60,8 %,
 - teneur en silicate (en poids) = 19,3 % $\pm$ 0,5 %,
 - teneur en eau (en poids) = 19,9 %
 - densité de remplissage non tassée = 0,91 g/cm³
 - % en poids de refus à 1 mm = 1,6 %,
 - diamètre médian = 0,57 mm
 - % en poids de passant à 0,2 mm = 1,22 %
 - 90 % (en poids) du produit se dissout en 37 s (solution aqueuse à 35 g/l à 20°C),
 - 95 % (en poids) du produit se dissout en 45 s (solution aqueuse à 35 g/l à 20°C),
- Les granulés présentent une excellente tenue au stockage.

Exemples 12 et 13

Les performances "builder" des cogranulés de l'exemple 8 sont mesurées selon la méthode décrite aux exemples 1 à 5.

Elles sont comparées à celles d'un mélange de poudre de carbonate de sodium et de poudre de silicate de sodium atomisé de rapport SiO₂/Na₂O = 2 contenant 22 % d'eau dans le produit fini (soit 28,2 % d'eau par rapport au silicate sec) selon un rapport pondéral 3/1 (carbonate/R₂ atomisé).

Les résultats figurent au tableau III.

Les quantités de carbonate et de silicate figurant dans ce tableau sont exprimées en sec.

On constate que les performances des cogranulés sont meilleures que celles d'un mélange de poudres présentant le même rapport silicate/carbonate.

Exemple 14

On prépare dans un mélangeur LODIGE M5G[®], selon le mode opératoire des exemples 6 et 7, des particules à partir de :

- 1800 g de carbonate de soude léger en poudre, présentant un diamètre moyen de l'ordre de 110 μ m
- 1200 g de solution de silicate de sodium de rapport molaire SiO₂/Na₂O = 3,4 à 37 % d'extrait sec.

Après 5 minutes d'addition de la solution de silicate, 5 minutes supplémentaires de mélange et séjour à l'air libre pendant 2 heures à la température ambiante, on récupère un produit dont les caractéristiques sont les suivantes :

- carbonate de sodium : 60 % en poids
- silicate = 20 % en poids
- eau associée au silicate = 20 % en poids (soit 100 % par rapport au silicate sec).
- diamètre moyen = 400 μ m

Ce produit est introduit par mélange à sec à des additifs afin d'obtenir la composition pour lave-linge suivante :

5	Composition de la lessive	parties en poids
	. alkylbenzene sulfonate linéaire	25
10	. CEMULSOL DB 618 *	3
	. CEMULSOL LA 90 *	2
	(tensio-actifs de S.F.O.S)	
15	. zeolithe 4A	18
	. produit de l'exemple 14	25,8
	. SOKALAN CP5 *	4
	(copolymere de B.A.S.F.)	
20	. carboxymethylcellulose	1,5
	. TINOPAL DMSX	0,2
	. TIMOPAL SOP	0,2
	(azurants de CIBA-GEIGY)	
25	. ESPERASE * (enzyme de NOVO)	0,3
	. RHODORSIL 20444 *	2
	(antimousse de RHONE-POULENC)	
30	. perborate de Na, 4H ₂ O	15
	. TAED	3
35	pH (10g/l) = 10,25	

Le test de performance d'enlèvement de salissures est réalisé dans machine à laver FOM 71 ® de WAS-CATOR.

40	Les conditions des essais sont les suivantes :	
	– cycle utilisé : 60°C	
	– durée totale du cycle : 70 minutes ; pas de prélavage	
	– nombres de cycles : 3 par lessive	
	– dureté de l'eau : 32 degrés hydrotimétriques français	
45	– charge de linge : 3,5 kg de torchons en coton blanc	
	– tissus testés : par lavage, on introduit, en les épinglant sur torchons, deux séries de tissus suivants :	
	Coton gris :	Test-Fabric
		Krefeld 10 C
		IEC 106
50		EMPA 101
	Polyester/coton gris :	Test-Fabric
		Krefeld 20 C
		EMPA 104
	Taches protéiniques :	Sang (EMPA 111)
55		Cacao (EMPA 112)
		Mixte (EMPA 116)
	Taches oxydables :	Thé (Krefeld 10 G)
		Coton écru (EMPA 222)

Vin (EMPA 114)

– Doses de lessives :

1ère série : 5 g/l soit 5 x 20 = 100 g par lavage

2ème série : 8 g/l soit 8 x 20 = 160 g par lavage

5

Methode de mesure de l'élimination des salissures et des taches

Les mesures photométriques (mesures de la quantité de lumière réfléchie par le tissu) permettent de calculer les pourcentages d'enlèvement de la salissure. On utilise l'appareil ELREPHO 2000 de DATACALOR.

10

L'élimination de la salissure est exprimée par la formule :

$$\text{Elimination en \%} = \frac{C - B}{A - B} \times 100$$

où

A = réflectance de l'échantillon blanc témoin

15

B = réflectance de l'échantillon sali témoin

C = réflectance de l'échantillon sali après lavage

Les réflectances sont déterminées à l'aide de la composante trichromatique bleue, sans l'action des azurants optiques.

20

Nombre de mesures effectuées par échantillon = 4

Nombre d'échantillons par lavage = 2

Nombre de lavages = 3

25

Soit 4 X 2 X 3 = 24 mesures par salissures, par produit et par concentration étudiés.

Le test de performance d'antiincrustation en machine à laver est réalisé dans une machine à tambour SCHULTESS SUPER 6 DE LUXE ®

30

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

35

– 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.

40

On mesure le % de poids de cendres par rapport au poids des éprouvettes de départ.

Les résultats des différents tests figurent au tableau IV.

Exemple 15

45

On prépare une lessive analogue à celle de l'exemple 14 en remplaçant le mélange "builder" zeolithe 4A + produit de l'exemple 14 + SOKALAN CP5 par le mélange "builder" suivant :

. zeolithe 4A 30 parties

. silicate R₂ atomisé 3

. carbonate léger 6

50

. sulfate de sodium 4,8

. SOKALAN CP5 4

Les résultats des tests d'enlèvement des salissures et d'antiincrustation figurent au tableau IV.

Exemples 16 - 18

55

Le produit de l'exemple 8 est introduit par mélange dans un LODIGE M5G ® à des additifs afin d'obtenir des compositions pour lave-vaisselle.

Ces compositions figurent au tableau V.

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-calcique, au départ parfaitement propres.

5 Les plaques sont ensuite soumises à une mesure photométrique à l'aide d'un appareil GARDNER, identique à celui utilisé aux exemples 1 à 5.

On mesure la quantité totale de lumière L renvoyée par l'échantillon.

Lorsque L est compris entre 4 et 7, on considère le résultat comme très bon, le verre est limpide.

Lorsque L est compris entre 7 et 14, un léger voile est visible.

10 Le produit de l'exemple 8 est comparé dans une formulation assez voisine à un mélange de cogranulés de carbonate de sodium et de cogranulés de BRITSIL H2O ® (de rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2$ et contenant 20 % d'eau - commercialisé par Philadelphia Quartz).

Les résultats figurent au tableau V.

15 On constate que l'emploi de cogranulés de l'exemple 8 permet de diminuer la quantité de citrate de sodium (cher) et de polyacrylate (non biodégradable).

20

25

30

35

40

45

50

55

TABLEAU III

Exemple	12 LABS 2 g/l cogranulés 4 g/l	13 LABS 2 g/l carbonate 3 g/l R2 ato 1 g/l
Det coton EMPA	19,27	17,63
Det PEC EMPA	24,52	23,13
Det coton VIN	19,20	19,49
DET CUMULEE	62,99	60,24

TABLEAU IV

Exemple	14	15
Det coton 5g/l	57,7	50,5
Det coton 8g/l	62,5	56,2
Det PEC 5g/l	38,4	36,6
Det PEC 8g/l	46,7	44,5
Det protéinique 5g/l	42,6	46,6
Det protéinique 8g/l	50,8	54,1
Blanchimant 5g/l	43,9	37,3
Blanchimant 8g/l	57,9	45,3
Incrustations 5g/l	0,69	0,85
Moyenne générale 5g/l	45,65	42,75
Moyenne générale 8g/l	54,47	50,02

TABLEAU V

Exemple	15	16	17
Cogranulé de l'exemple 8	59	54	-
carbonate de sodium cogranulé	-	-	31
BRITSIL H 2 O ®	-	-	17
citrate de sodium	17	20	25
Polyacrylate de sodium Mw = 4500	4	5	5
sulfate de sodium	4	5	6
agents de surface non-ioniques	2	2	2
perborate de sodium, 1 H ₂ O	10	10	10
TAED	2	2	2
Enzymes	2	2	2
L	5,3	5,2	5,2

Revendications

- 5 **1)** Agent "builder" pour composition détergente, caractérisé en ce qu'il est constitué d'un silicate de métal alcalin, notamment de sodium ou de potassium, contenant au moins 30 % d'atomes de silicium sous forme Q_2 et Q_3 .
- 2)** Agent "builder" selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'il est constitué d'un silicate de métal alcalin, notamment de sodium ou de potassium, contenant au moins 50 % d'atomes de silicium sous forme Q_2 et Q_3 .
- 10 **3)** Agent "builder" selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce qu'il consiste en une solution aqueuse à environ 10-60 % en poids d'extrait sec d'un silicate de métal alcalin, notamment de sodium ou de potassium, de rapport molaire SiO_2/M_2O de l'ordre de 1,6 à 3,5.
- 4)** Agent "builder" selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce qu'il consiste en une solution aqueuse à environ 10-60 % en poids d'extrait sec d'un silicate de métal alcalin, notamment de sodium ou de potassium,
- 15 de rapport molaire SiO_2/M_2O pouvant aller de 1,6 à 3,5, adsorbée et/ou absorbée sur un support particulaire inerte vis-à-vis du silicate, le rapport pondéral silicate exprimé en sec/eau restant associée au silicate allant de 100/120 à 100/40.
- 5)** Agent "builder" selon la revendication 4 caractérisé en ce que le support représente de 55 à 95 % du poids de la solution supportée exprimé en sec.
- 20 **6)** Agent "builder" selon la revendication 4 ou 5 caractérisé en ce que ledit support est du carbonate de sodium, du sulfate de sodium, du borate de sodium, du perborate de sodium, du métasilicate de sodium, un phosphate ou polyphosphate tel que phosphate trisodique, tripolyphosphate de sodium..., ou un mélange de ces sels.
- 7)** Procédé de préparation de l'agent "builder" faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 4 à
- 25 6 par adsorption et/ou absorption par mise en contact d'une solution aqueuse concentrée d'un silicate d'un métal alcalin de rapport molaire SiO_2/M_2O de l'ordre de 1,6 à 3,5, et présentant un extrait sec de l'ordre de 10 à 60 %, avec un support inorganique inerte vis-à-vis de silicate, ledit support étant présent en quantité telle que la quantité d'eau restant associée audit silicate après adsorption et/ou absorption corresponde à un rapport pondéral silicate exprimé en sec/eau associée au silicate de l'ordre de 100/120 à 100/40.
- 30 **8)** Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce que l'opération de mise en contact est réalisée par pulvérisation de ladite solution concentrée de silicate sur le support sous forme particulaire à une température de l'ordre de 20 à 95°C.
- 9)** Cogranulés sphériques de silicates hydratés de métaux alcalins et de carbonate de métaux alcalins, susceptibles d'être obtenus selon un procédé caractérisé en ce que :
 - 35 – on pulvérise une solution aqueuse à base de silicates de métaux alcalins ou à base d'un mélange de silicates et de carbonates de métaux alcalins sur un lit roulant de particules à base de carbonates de métaux alcalins 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.
 - 40 – on soumet les cogranulés obtenus à une opération de densification,
 - on sèche lesdits cogranulés densifiés, jusqu'à obtenir une teneur en eau associée au silicate correspondant à un rapport pondéral silicate exprimé en sec/eau associée au silicate de l'ordre de 100/120 à 100/40.
- 10)** Cogranulés selon la revendication 9 caractérisés en ce que la solution aqueuse à base de silicate ou de mélange silicate/carbonate pulvérisée présente un taux d'extrait sec de l'ordre de 30 à 55 % en poids, ledit
- 45 silicate de métal alcalin présentant un rapport molaire SiO_2/M_2O de l'ordre de 1,6 à 3,5, ledit carbonate étant éventuellement présent selon des proportions fonction du produit final désiré.
- 11)** Cogranulés selon la revendication 9 ou 10 caractérisés en ce que la pulvérisation de la solution à base de silicate ou de mélange silicate/carbonate est réalisée à une température de l'ordre de 20 à 95°C.
- 12)** Cogranulés selon l'une quelconque des revendications 9 à 11 caractérisés en ce que les particules
- 50 constituant le lit roulant sont à base d'un carbonate de métal alcalin présentant :
 - . un diamètre moyen de l'ordre de 10 à 150 microns,
 - . une densité de remplissage non tassée de l'ordre de 0,4 à 1,1 g/cm³,
 - . une teneur en eau de l'ordre de 0,05 à 0,4 %,
 - . un taux de matières insolubles de l'ordre de 5 à 100 mg/kg.
- 55 **13)** Cogranulés selon l'une quelconque des revendications 9 à 12 caractérisés en ce que les particules constituant le lit roulant contiennent moins de 10 % du poids des cogranulés de particules de nature autre qu'un carbonate de métal alcalin et présentant un diamètre et une densité voisine de ceux des particules de carbonate de métal alcalin.

14) Cogranulés selon l'une quelconque des revendications 9 à 13 caractérisés en ce que le dispositif de granulation est un granulateur rotatif permettant le défilement en couche mince des particules.

15) Cogranulés selon la revendication 14 caractérisés en ce que le granulateur rotatif est un drageoir.

5 16) Cogranulés selon l'une quelconque des revendications 9 à 13 caractérisés en ce que le dispositif de granulation est un tambour.

17) Granulés selon l'une quelconque des revendications 9 à 16 caractérisés en ce que les particules à base de carbonate défilent à une température de l'ordre de 15 à 200°C.

10 18) Granulés selon l'une quelconque des revendications 9 à 17 caractérisés en ce que les quantités de solution à base de silicate ou de mélange silicate/carbonate à pulvériser et de particules à base de carbonate à mettre en oeuvre correspondent à un rapport débit de liquide/débit des particules pouvant aller de 0,2 à 0,8 l/kg, ces valeurs étant exprimées en sels de sodium.

19) Cogranulés selon l'une quelconque des revendications 9 à 18 caractérisés en ce que l'opération de densification est réalisée à température ambiante par roulement des cogranulés obtenus à l'étape de granulation dans un dispositif rotatif.

15 20) Cogranulés selon la revendication 19 caractérisés en ce que l'opération de densification est réalisée dans un tambour rotatif.

21) Cogranulés selon l'une quelconque des revendications 9 à 20 caractérisés en ce que les cogranulés obtenus après densification sont séchés en lit fluidisé.

20 22) Cogranulés selon l'une quelconque des revendications 9 à 21 caractérisés en ce que les cogranulés obtenus après séchage sont additionnés, par pulvérisation, de faibles quantités de composés liquides couramment utilisés dans le domaine de la détergence.

23) Cogranulés sphériques à base de silicates de métaux alcalins et de carbonates de métaux alcalins caractérisés en ce qu'ils présentent:

- 25 – une teneur en silicate de rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ de 1,6 à 3,5, de l'ordre de 8 à 38 % en poids,
- une teneur en carbonate de l'ordre de 47 à 87 % en poids,
- une teneur en eau de l'ordre de 5 à 25 % en poids,
- une densité de remplissage non tassée de l'ordre de 0,7 à 1,5 g/cm³,
- un diamètre médian de l'ordre de 0,4 à 1,8 mm, avec un écart type $\log_{10}$ de 0,02 à 0,3.

30 24) Cogranulés sphériques de silicate hydraté de sodium et de carbonate de sodium caractérisés en ce qu'ils présentent :

- une teneur en silicate de rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de 1,8 à 2,6, de l'ordre de 24 à 31 % en poids,
- une teneur en carbonate de l'ordre de 64 à 69 % en poids,
- une teneur en eau de 12 à 20 % en poids,
- 35 – une densité de remplissage non tassée de l'ordre de 0,7 à 1,5 g/cm³, de préférence de l'ordre de 0,8 à 1.
- un diamètre médian de l'ordre de 0,4 à 0,8 mm, avec un écart type $\log_{10}$ de 0,05 à 0,1.
- une vitesse de dissolution à 90 % dans l'eau inférieure à 2 minutes et à 95 % inférieure à 4 minutes.

25) Agent "builder" constitué des cogranulés faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 9 à 24.

40 26) Utilisation de l'agent "builder" faisant l'objet de la revendication 3 dans les compositions détergentes en poudre, en post-addition par pulvérisation sur la poudre lessivienne de bas de tour ou sur un mélange de composants de formule lessivienne, le rapport pondéral silicate sec/poudre ou formule lessivienne étant compris entre 1/100 et 30/100 et le rapport pondéral silicate sec/eau restant associée au silicate compris entre 100/120 et 100/40.

45 27) Utilisation de l'agent "builder" faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 4 à 8 et 25 dans les compositions détergentes en poudre pour machine à laver la vaisselle à raison de 3 à 90 % en poids de silicate sec par rapport à la composition.

28) Utilisation de l'agent "builder" faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 4 à 8 et 25 dans les compositions détergentes en poudre pour lave-linge à raison de 3 à 60 % en poids de silicate sec par rapport à la composition.

Revendications pour l'Etat contractant suivant : ES

55 1) Procédé de préparation d'un agent "builder" pour composition détergente caractérisé en ce qu'on adsorbe et/ou absorbe par mise en contact une solution aqueuse concentrée d'un métal alcalin de rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ de l'ordre de 1,6 à 3,5, et présentant un extrait sec de l'ordre de 10 à 60 %, avec un support inorganique inerte vis-à-vis de silicate, ledit support étant présent en quantité telle que la quantité d'eau restant associée audit silicate après adsorption et/ou absorption corresponde à un rapport pondéral silicate exprimé en sec/eau associée au silicate de l'ordre de 100/120 à 100/40.

2) Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'opération de mise en contact est réalisée par pulvérisation de ladite solution concentrée de silicate sur le support sous forme particulaire à une température de l'ordre de 20 à 95°C.

3) Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que le support est du carbonate de sodium, du sulfate de sodium, du borate de sodium, du perborate de sodium, du métasilicate de sodium, un phosphate ou polyphosphate tel que phosphate trisodique, tripolyphosphate de sodium ..., ou un mélange de ces sels.

4) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que le support représente de 55 à 95 % du poids de la solution supportée exprimé en sec.

5) Procédé de préparation de cogranulés sphériques de silicates hydratés de métaux alcalins et de carbonates de métaux alcalins, caractérisé en ce que :

- on pulvérise une solution aqueuse à base de silicates de métaux alcalins ou à base d'un mélange de silicates et de carbonates de métaux alcalins sur un lit roulant de particules à base de carbonates de métaux alcalins 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.

- on soumet les cogranulés obtenus à une opération de densification,
- on sèche lesdits cogranulés densifiés, jusqu'à obtenir une teneur en eau associée en silicate correspondant à un rapport pondéral silicate exprimé en sec/eau associée au silicate de l'ordre de 100/120 à 100/40.

6) Procédé selon la revendication 5 caractérisé en ce que la solution aqueuse à base de silicate ou de mélange silicate/carbonate pulvérisée présente un taux d'extrait sec de l'ordre de 30 à 55 % en poids, ledit silicate de métal alcalin présentant un rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ allant de 1,6 à 3,5, ledit carbonate étant éventuellement présent selon des proportions fonction du produit final désiré.

7) Procédé selon la revendication 5 ou 6 caractérisé en ce que la pulvérisation de la solution à base de silicate ou de mélange silicate/carbonate est réalisée à une température de l'ordre de 20 à 95°C.

8) Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 7 caractérisé en ce que les particules constituant le lit roulant sont à base d'un carbonate de métal alcalin présentant :

- . un diamètre moyen de l'ordre de 10 à 150 microns,
- . une densité de remplissage non tassée de l'ordre de 0,4 à 1,1 g/cm³,
- . une teneur en eau de l'ordre de 0,05 à 0,4 %,
- . un taux de matières insolubles de l'ordre de 5 à 100 mg/kg.

9) Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 8 caractérisé en ce que les particules constituant le lit roulant contiennent moins de 10 % du poids des cogranulés de particules de nature autre qu'un carbonate de métal alcalin et présentant un diamètre et une densité voisine de ceux des particules de carbonate de métal alcalin.

10) Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 9 caractérisé en ce que le dispositif de granulation est un granulateur rotatif permettant le défilement en couche mince des particules.

11) Procédé selon la revendication 10 caractérisé en ce que le granulateur rotatif est un drageoir.

12) Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 9 caractérisé en ce que le dispositif de granulation est un tambour.

13) Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 12 caractérisé en ce que les particules à base de carbonate défilent à une température de l'ordre de 15 à 200°C.

14) Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 13 caractérisé en ce que les quantités de solution à base de silicate ou de mélange silicate/carbonate à pulvériser et de particules à base de carbonate à mettre en oeuvre correspondent à un rapport débit de liquide/débit des particules pouvant aller de 0,2 à 0,8 l/kg, ces valeurs étant exprimées en sels de sodium.

15) Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 14 caractérisé en ce que l'opération de densification est réalisée à température ambiante par roulement des cogranulés obtenus à l'étape de granulation dans un dispositif rotatif.

16) Procédé selon la revendication 15 caractérisé en ce que l'opération de densification est réalisée dans un tambour rotatif.

17) Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 16 caractérisé en ce que les cogranulés obtenus après densification sont séchés en lit fluidisé.

18) Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 17 caractérisé en ce que les cogranulés obtenus après séchage sont additionnés, par pulvérisation, de faibles quantités de composés liquides couramment utilisés dans le domaine de la détergence.

19) Utilisation comme agent "builder" pour composition détergente, d'une solution aqueuse à 10-60 % en poids d'extrait sec d'un silicate de métal alcalin, notamment de sodium ou de potassium, le rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ de l'ordre de 1,6 à 3,5, en post-addition par pulvérisation sur la poudre lessivienne de bas de tour ou

sur un mélange de composants de formule lessivienne, le rapport pondéral silicate sec/poudre ou formule lessivienne étant compris entre 1/100 et 30/100 et le rapport pondéral silicate sec/eau restant associée au silicate étant compris entre 100/120 et 100/40.

5 **20)** Utilisation de l'agent "builder" ou des cogranulés obtenus selon le procédé faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 1 à 18 dans les compositions détergentes en poudre pour machine à laver la vaisselle à raison de 3 à 90 % en poids de silicate par rapport à la composition.

10 **21)** Utilisation de l'agent "builder" ou des cogranulés obtenus selon le procédé faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 1 à 18 dans les compositions détergentes en poudre pour lave-linge à raison de 3 à 60 % en poids de silicate sec par rapport à la composition.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55