



⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑳ Numéro de dépôt : **93400359.1**

⑤① Int. Cl.⁵ : **C11D 3/08**

㉒ Date de dépôt : **12.02.93**

③⑩ Priorité : **20.03.92 FR 9203350**

④③ Date de publication de la demande :
22.09.93 Bulletin 93/38

⑧④ Etats contractants désignés :
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE 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 Mandé (FR)
Inventeur : **Joubert, Daniel**
26 Hameau du Bois du Luddé
FR-60500 Vineuil Saint Firmin (FR)
Inventeur : **Taquet, Pascal**
7 rue des Primevères
F-60340 Villiers sous Saint Leu (FR)

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

⑤④ Agent "builder" à base de silicate et d'un produit minéral.

⑤⑦ Agent "builder", pour composition détergente, constitué d'une solution aqueuse d'un silicate de métal alcalin, notamment de sodium ou de potassium, de rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ de l'ordre de 1,6 à 4, et d'un produit minéral, inerte vis-à-vis du silicate, ledit produit minéral représentant de 5 à moins de 55 % du poids total exprimé en sec et le rapport pondéral eau restant associée au silicate / silicate exprimé en sec étant supérieur ou égal à 33/100, de préférence à 36/100.

Utilisation de cet agent builder dans les compositions détergentes, plus particulièrement 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 d'une solution de silicates de métaux alcalins riche en atomes de silicium sous forme Q_2 et Q_3 , cette solution étant en présence d'un produit minéral inerte vis-à-vis du silicate. Cet agent "builder" est destiné aux compositions détergentes, en particulier aux lessives en poudre notamment pour lave-linge ou pour machine à laver la vaisselle.

5 L'invention concerne également des cogranulés de silicates hydratés de métaux alcalins et de carbonates de métaux alcalins.

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

10 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 sur les éléments des machines à laver.

15 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 ...

20 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.

25 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 2,7.

30 Ils sont commercialisés soit sous forme de solutions concentrées à 35 - 45 % en poids environ d'extrait sec, soit sous forme de silicates en poudre atomisés et éventuellement compactés.

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

35 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.

40 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 qu'environ 25 % 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 19 à 22 % en poids d'eau par rapport au produit fini pour assurer une bonne solubilité dudit produit.

45 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 qui ne contient que 19 à 22 % en poids d'eau associée (par rapport au produit fini), ne possède que de faibles propriétés builder.

50 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.

55 Ce qui a été constaté pour une poudre contenant de 19 à 22 % d'eau chimiquement associée (par rapport au produit fini) est bien entendu valable pour les formulations contenant un silicate à environ 25 % 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 en solution est riche en atomes de silicium sous forme Q_2 et Q_3 , ces espèces se trouvant sous forme de polyanions ont une durée de vie suffisante

pour leur permettre de jouer un rôle de "builder" en détergence quand on les dilue jusqu'à 1 à 3g/l dans un milieu lessiviel.

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; " Q_3 " 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'une solution aqueuse 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 4, et d'un produit minéral inerte vis-à-vis du silicate et miscible dans ladite solution de silicate, ce produit représentant de 5 à moins de 55 % du poids total exprimé en sec et le rapport pondéral eau restant associée au silicate / silicate exprimé en sec étant supérieur ou égal à 33/100, de préférence à 36/100, M représentant un métal alcalin.

Par "inerte", on entend chimiquement inerte.

Les produits minéraux inertes vis-à-vis du silicate et miscibles dans la solution aqueuse de silicates sont de préférence hydrosolubles. Parmi ces produits, on peut notamment citer 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 produits étant présents seuls ou en mélange entre eux.

On utilise, de préférence, les produits ayant une activité en détergence, et plus particulièrement le carbonate de sodium.

Le produit minéral représente de 5 à moins de 55 %, de préférence de 20 à 40 %, du poids total exprimé en sec, c'est à dire de la somme des poids de la solution exprimé en sec et du produit minéral.

Le produit minéral est soit introduit directement dans la solution aqueuse de silicate de métal alcalin, soit introduit dans de l'eau puis mélangé, par la suite, à la solution aqueuse de silicate de métal alcalin.

L'agent "builder" selon l'invention peut se présenter sous une forme quelconque, structurée (poudre, granulés,...) ou non.

Ledit silicate peut présenter un rapport molaire SiO_2/M_2O de l'ordre de 1,6 à 4, de préférence de l'ordre de 1,8 à 3,5.

Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, ledit agent "builder" est constituée d'une solution aqueuse à environ 10 à 60 %, de préférence à environ 35 à 50 % en poids d'extrait sec d'un silicate de métal alcalin, notamment de sodium ou de potassium.

La solution concentrée de silicate de métal alcalin utilisée dans l'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 $SiO_2/Na_2O = 2$ contient 34 % d'espèces Q_3 , 51 % d'espèces Q_2 , 12 % d'espèces Q_1 et 3 % d'espèces Q_0 .
- . une solution à 35 % d'extrait sec de rapport 3,5 contient 46 % d'espèces Q_3 , 27 % d'espèces Q_2 , 16 % d'espèces Q_4 , 9 % d'espèces Q_1 et 2 % d'espèces Q_0 .

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

Le rapport pondéral eau restant associée au silicate / silicate exprimé en sec devant être supérieur ou égal à 33/100, de préférence à 36/100, correspond à la nécessité d'être en présence de silicates sous formes polyanioniques. Il est à la portée de l'homme du métier de fixer la limite supérieure de ce rapport, cette limite correspondant, bien entendu, aux limites pour lesquelles on garde un silicate sous forme pulvérulente à écoulement fluide ("free flowing"), c'est à dire utilisable en détergence. Pour fixer les idées, le rapport pondéral eau restant associée au silicate / silicate exprimé en sec doit être inférieur ou égal à environ 120/100.

La teneur élevée en silicate dans les produits de la présente invention permet notamment d'obtenir des performances "antiincrustations" sur le linge ou sur les éléments des machines à laver très satisfaisantes.

L'agent "builder", lorsqu'il est sous une forme non structurée et notamment en solution, peut être utilisé en post addition par pulvérisation sur la poudre lessiviel de "bas de tour" dans le cas d'une installation par atomisation ou sur le mélange des composants de la formule lessiviel dans le cas d'un mélange à sec, et ce dans la limite du pouvoir adsorbant des poudres présentes. Le mélange pulvérulent obtenu peut être séché modérément, si nécessaire, de façon à ce que le rapport pondéral eau restant associée au silicate / silicate exprimé en sec reste supérieur ou égal à 33/100, de préférence à 36/100.

La quantité de solution de silicate de cet agent "builder" en solution pouvant être mise en oeuvre correspond de préférence à un rapport pondéral silicate sec/poudre lessiviel compris entre 1/100 et 30/100, de ma-

nière encore plus préférentielle à un rapport d'environ 10/100 à 20/100.

L'agent "builder" de la présente invention, lorsqu'il est sous une forme structurée, peut notamment être préparée par mise en contact d'une solution aqueuse (A) constituée d'un mélange d'une solution aqueuse concentrée d'un silicate de métal alcalin (1) de rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ de l'ordre de 1,6 à 4, de préférence de l'ordre de 1,8 à 3,5, et d'un produit minéral (2) mis en solution, le produit minéral étant inerte vis-à-vis du silicate et miscible dans la solution aqueuse (1) et représentant de 5 à moins de 55 % en poids total exprimé en sec, avec un composé (B) de composition identique à la solution aqueuse (A) citée ci-dessus, de telle sorte que le rapport pondéral eau restant associée au silicate total / silicate total exprimé en sec, après la mise en contact, soit supérieur ou égal à 33/100, de préférence à 36/100.

Dans tout ce qui suit et ce qui précède, "M" représente, sauf mention contraire, un métal alcalin.

La solution aqueuse (A) a été préparée par tout moyen connu en soi. Elle peut notamment être préparée par introduction du produit minéral, sous forme de poudre ou liquide, dans la solution aqueuse de silicate.

Par "composé (B) de composition identique à la solution aqueuse (A)", on entend tout composé comprenant un silicate de métal alcalin et un produit minéral tel que défini ci-dessus, le produit minéral représentant de 5 à moins de 55 % du poids total exprimé en sec. Ce dit composé (B) présente, de préférence, un rapport pondéral eau restant associée au silicate / silicate exprimé en sec supérieur ou égal à 33/100, de préférence à 36/100.

Ce composé (B) peut être obtenu par tout moyen connu en soi. Ainsi, il peut notamment être obtenu par séchage d'une solution identique à la solution aqueuse (A). Ce séchage est, de préférence, contrôlé de manière à garder les proportions désirées d'eau associée au silicate, c'est à dire que le rapport pondéral eau restant associée au silicate / silicate exprimé en sec soit supérieur ou égal à 33/100, de préférence à 36/100.

Dans la solution aqueuse (A), la solution aqueuse concentrée de silicate de métal alcalin présente préférentiellement un rapport pondéral eau restant associée au silicate / silicate exprimé en sec supérieur ou égal à 33/100, de préférence à 36/100.

L'opération de mise en contact peut être réalisée par addition, notamment par pulvérisation de (A) sur (B), 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 produits minéraux pouvant être mis en oeuvre sont ceux déjà mentionnés antérieurement.

La quantité et la concentration de la solution aqueuse (A) à mettre en oeuvre sont fonction du pouvoir absorbant et/ou adsorbant des produits minéraux présents dans la solution (A) et le composé (B) vis-à-vis du silicate présent dans la solution (A) et le composé (B), en tenant compte d'une éventuelle possibilité pour lesdits produits minéraux 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 aux rayons X quantitative. L'eau éventuellement combinée au support sous des formes autres que des hydrates peut être déterminée par des méthodes physico-chimiques appropriées (thermoporosimétrie, thermogravimétrie, RMN du proton, IR).

La limite de pouvoir absorbant et/ou adsorbant desdits produits minéraux 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, après cette mise en contact de (A) et de (B), on peut mettre en oeuvre une étape de séchage, mais ceci de façon modérée de manière à obtenir les proportions désirées d'eau associée au silicate.

Les 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 de silicate hydraté de métal alcalin et de carbonate de métal alcalin sont des agents "builder" de l'invention particulièrement performants.

Lesdits cogranulés de silicates hydratés de métaux alcalins et de carbonates de métaux alcalins sont caractérisés en ce qu'ils sont susceptibles d'être obtenus par un procédé comprenant les étapes suivantes:

(a). pulvérisation d'une solution aqueuse constituée d'un mélange d'une solution aqueuse de silicate de métal alcalin de rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ de l'ordre de 1,6 à 4, de préférence de l'ordre de 1,8 à 3,5, et de carbonate de métal alcalin, ce carbonate représentant de 5 à moins de 55 % en poids total exprimé en sec, sur un lit roulant de particules de composition identique au mélange pulvérisé, défilant dans un dispositif rotatif de granulation, la vitesse de défilement des particules, l'épaisseur du lit roulant et le débit de la solution pulvérisée étant tels que chaque particule se transforme en un cogranulé plastique en entrant en contact avec d'autres particules,

(b). séchage, éventuel, desdits cogranulés obtenus en (a).,

ces étapes étant mises en oeuvre de telle sorte que le rapport final pondéral eau associée au silicate / silicate exprimé en sec soit supérieur ou égal à 33/100, de préférence à 36/100.

Ces cogranulés peuvent être utilisés en tant que moyen simple et performant d'apporter du silicate et du carbonate dans les compositions lessivielles.

Par "particules de composition identique au mélange pulvérisé", on entend des particules comportant un

silicate de métal alcalin et un carbonate de métal alcalin représentant de 5 à moins de 55 % du poids total exprimé en sec. Ces dites particules présentent, de préférence, un rapport pondéral eau restant associée au silicate / silicate exprimé en sec supérieur ou égal à 33/100, de préférence à 36/100.

Ces particules peuvent être obtenues par tout moyen connu en soi.

5 Elles peuvent notamment être obtenues par séchage d'une solution identique à la solution aqueuse constituée de silicate et de carbonate de métal alcalin citée ci-dessus. Ce séchage est de préférence, contrôlé de manière à garder les proportions désirées d'eau associée au silicate, c'est à dire que le rapport pondéral eau restant associée au silicate / silicate exprimé en sec soit supérieur ou égal à 33/100, de préférence à 36/100.

10 Le lit roulant de particules de composition identique au mélange pulvérisé peut également être obtenu en démarrant initialement par un mélange sec de carbonate et de silicate de rapport exprimé en poids carbonate/silicate identique à la solution pulvérisée, jusqu'à renouvellement total de ce lit par les cogranulés obtenus (recyclage).

15 Dans la solution aqueuse constituée du mélange silicate/carbonate, la solution aqueuse concentrée de silicate de métal alcalin, présente, de préférence, un rapport pondéral eau associée au silicate / silicate exprimé en sec supérieur ou égal à 33/100, de préférence à 36/100.

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.

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

20 Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, la solution de silicate, utilisée lors de la préparation des cogranulés, présente un extrait sec de silicate de l'ordre de 10 à 60 %, de préférence de l'ordre de 35 à 50 %.

25 La pulvérisation de la solution aqueuse à base du 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 ordre.

Les carbonates utilisés peuvent être ceux de qualités courantes. On utilise, de préférence, les carbonates qui se dissolvent facilement et qui ont un pouvoir adsorbant/absorbant élevé.

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

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...

35 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 formes ...

40 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 mélange de carbonate/silicate 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.

45 Les quantités de solution à base de mélange silicate/carbonate à pulvériser et de particules à base de mélange silicate/carbonate à mettre en oeuvre correspondent à un rapport débit de liquide/débit des particules (ratio de mouillage) pouvant aller de 0,05 à 0,8 l/kg, de préférence de 0,1 à 0,5 l/kg et tout particulièrement de 0,15 à 0,3 l/kg, ces valeurs étant exprimées en sels de sodium.

50 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.

55 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 (tronconique, 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 :

- 5
- . 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.

10 L'opération de densification peut être réalisée à température ambiante par roulement dans un dispositif rotatif des cogranulés obtenus à l'étape (a), c'est à dire à l'étape de granulation.

Ce dispositif peut être dépendant ou indépendant de celui de granulation.

15 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.

20 Les opérations de cogranulation et de densification peuvent donc 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.

25 Les cogranulés, éventuellement densifiés, peuvent donc être 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.

30 Des cogranulés à base de silicates hydratés de sodium et de carbonate de sodium, selon l'invention, susceptibles d'être obtenus par le procédé décrit ci-dessus et particulièrement adaptés à la préparation de compositions détergentes pour machine à laver la vaisselle et lave-linge, sont caractérisés en ce qu'ils présentent:

- un silicate de métal alcalin, notamment de sodium ou de potassium, de rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ de l'ordre de 1,6 à 4, adsorbé et/ou absorbé sur du carbonate de métal alcalin, ce carbonate représentant de 5 à moins de 55 % du poids du silicate adsorbé et/ou absorbé par le carbonate et le rapport pondéral eau restant associée au silicate / silicate exprimé en sec étant supérieur ou égal à 33/100, de préférence à 36/100.
- une densité de remplissage non tassée de l'ordre de 0,4 à 1,5 g/cm³, de préférence de l'ordre de 0,5 à 1,5 g/cm³, et tout particulièrement de l'ordre de 0,75 à 1 g/cm³,
- 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 0,5 à 0,8 mm, avec un écart type \log_{10} de 0,02 à 0,5, de préférence de 0,05 à 0,3.

40 De préférence, le rapport pondéral eau restant associée au silicate / silicate exprimé en sec doit être inférieur ou égal à environ 120/100.

45 Le procédé décrit ci-dessus, comprenant les étapes de cogranulation, et éventuellement celles de densification et de séchage, permet d'obtenir des cogranulés à base de silicates hydratés de métaux alcalins et de carbonates de métaux alcalins se dissolvant rapidement dans l'eau.

Ainsi, les vitesses de dissolution à 90 % et à 95 % dans l'eau des cogranulés selon l'invention, sont respectivement inférieures à 3 minutes et inférieures à 5 minutes.

On entend par vitesse de dissolution à 90 % ou à 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.

50 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).

55 A côté de l'agent "builder" faisant l'objet de l'invention est présent dans la composition lessivielle 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 :

- 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 (alcoyl- sulfosuccinates en C₁₂ - C₁₆)...
- 5 - 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 alcoyldiméthyl- bétaines,
- 10 - les agents tensio-actifs cationiques du type chlorures ou bromures d'alkyltriméthylammonium, d'alkyldiméthyléthylammonium.

Divers constituants peuvent en outre être présents dans la composition lessivielle, 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,
 - 15 . carbonate de sodium jusqu'à environ 80 % du poids total de formulation,
 - . acide nitriloacétique jusqu'à environ 10 % du poids total de formulation,
 - . acide citrique, acide tartrique jusqu'à environ 50 % 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,
 - 20 . 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,
 - 25 . des agents anti-incrustation du type copolymères d'acide acrylique et d'anhydride maléique en quantité pouvant aller jusqu'à 10 % environ du poids total de ladite composition détergente,
 - . des charges du type sulfate de sodium pour les détergents en poudre en quantité pouvant aller jusqu'à 50 % du poids total de ladite composition.

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

30

EXEMPLE 1:

Synthèse d'un agent builder:

35 Produits utilisés pour cette synthèse:

- Silicate de sodium: Solution de rapport molaire SiO₂/Na₂O = 2,8
Extrait sec: 45% en poids
Densité : 1,500
Répartition des espèces polyanioniques (en pourcentage molaire de Silicium):
40 Q₀ = 0,8%, Q₁ = 6,2%, Q₂ et Q₃ = 83%, Q₄ = 10%.
- Carbonate de sodium: Poudre anhydre
Densité de remplissage non tassée: 1,1g/cm³
Granulométrie: d50 = 0,5 mm.

45 Synthèse:

On ajoute le carbonate de sodium prédissous dans la solution de silicate de sodium chauffée à 80°C sous agitation. L'ajout d'eau dans le carbonate de sodium dans ce cas permet de travailler avec une solution mixte dont l'extrait sec est identique à l'extrait sec de la solution de silicate de départ. Le mélange est réalisé de telle sorte que le carbonate de sodium représente 30% en poids total exprimé en sec de silicate et de carbonate.

50 La solution mixte est séchée à l'étuve en couche mince à 20°C durant 20 heures. Le solide obtenu est ensuite broyé au moyen d'un broyeur Forplex[®]. La dernière étape consiste en un séchage en lit fluide à 30-40°C de manière à obtenir un solide de composition suivante:

Le carbonate de sodium représente donc 30% en poids total exprimé en sec de silicate et de carbonate, Le rapport pondéral eau restant associée au silicate / silicate exprimé en sec est égal à: 49,7/100.

55 Le produit a les propriétés suivantes:

Densité de remplissage non tassée: 0,8 g/cm³
Granulométrie: d50 = 0,5 mm, d10 = 0,1 mm, d90 = 1mm

Dissolution: inférieure à 4 minutes pour 99% de produit dissous (mesure conductimétrique de la solution aqueuse à 3g/l de produit à 20°C)

Capacité de séquestration du Calcium: 197mg de CaCO₃ par gramme de produit anhydre. Cette capacité de séquestration est évaluée en mesurant la concentration en calcium résiduel à un temps t=15 minutes, le produit à tester étant introduit à un temps t=0 dans une solution de concentration connue en Calcium (solution tamponnée à pH 10).

EXEMPLE 2

10 Fabrication de cogranulés :

Les produits utilisés sont les suivants :

Solution de silicate de sodium : rapport molaire SiO₂/Na₂O = 2,0
 extrait sec: 45,5% en poids
 densité = 1,54 g/cm³

15 Silicate atomisé : rapport molaire SiO₂/Na₂O = 2,05
 extrait sec = 20%
 densité = 0,55 g/cm³
 granulométrie: d50 = 0,12 mm

Carbonate de sodium: soude légère
 densité = 0,6 g/cm³
 granulométrie: d50 = 0,12 mm

20 Une solution à 38% en poids de carbonate (exprimé en sec de silicate et carbonate) est préparée à 80°C par mélange d'une solution de carbonate dans la solution de silicate de rapport 2. L'extrait sec de la solution mixte ainsi préparée est de 37,7%.

25 La granulation de cette solution est effectuée dans un tambour de longueur 1300 mm et de diamètre 500 mm qui tourne à 20 tours par minute. La granulation est initiée à partir d'un pied de lit composé d'un mélange broyé de carbonate léger et de silicate atomisé de rapport 2. La composition carbonate/silicate de ce mélange est celle de la solution mixte. La granulation s'effectue dans la première partie du tambour où la solution est pulvérisée, via une rampe, sur le lit de poudre. Le séchage s'effectue dans la deuxième partie du tambour, équipée de releveurs, et balayée par de l'air chaud à contre-courant.

30 La granulation, la densification et le séchage se font donc dans le même appareil. Le produit en sortie de tambour est en partie recyclé en tête de tambour après broyage et tamisage de la coupe : 0,2-1,25 mm. Ainsi, en régime établi, c'est à dire lorsque le pied de lit initial est entièrement renouvelé par des produits nouvellement fabriqués, les paramètres de la granulation sont les suivants:

- 35 - alimentation en solution mixte: 6 à 8 l/h
- alimentation en poudre (recyclage): 50kg/h
- ratio de mouillage: 0,12 à 0,16 l/kg
- débit d'air de séchage: 110 à 120 m³/h
- température d'air de séchage: 105-110°C
- 40 - temps de séjour moyen dans le tambour: 30-40 min.

On récupère ainsi des cogranulés dont les caractéristiques sont les suivantes :

- rapport exprimé en sec: carbonate / silicate = 38/62,
- sa teneur en eau associée au silicate/ carbonate exprimé en sec = 51/100
- densité de remplissage non tassée = 0,89 g/cm³,
- 45 - granulométrie: d50 = 0,45 µm, d95 = 0,8 mm, avec un écart type log₁₀ de 0,37.

Les granulés obtenus présentent les temps de dissolution suivants :

- 90 % en poids du produit se dissout en 50 s (solution aqueuse à 35g/l à 20°C),
- 95% en poids du produit se dissout en 67 s (solution aqueuse à 35g/l à 20°C).
- 99% en poids du produit se dissout en 154 s (solution aqueuse à 35g/l à 20°C).

50 En comparaison, le simple mélange initial sec de carbonate et de silicate atomisé constituant au départ le pied de lit, qui ne fait pas l'objet de la présente invention, présente les temps de dissolution suivants :

- 90 % en poids du produit se dissout en 55 s (solution aqueuse à 35g/l à 20°C),
- 95% en poids du produit se dissout en 108 s (solution aqueuse à 35g/l à 20°C).
- 99% en poids du produit se dissout en 266 s (solution aqueuse à 35g/l à 20°C).

55 Capacité de séquestration du Calcium: 243-249mg de CaCO₃ par gramme de produit anhydre. Cette capacité de séquestration est évaluée comme dans l'exemple 1.

EXEMPLE 3

Fabrication de cogranulés

5 La méthode de granulation est la même que dans l'exemple 2, mais le granulateur fonctionne en boucle ouverte, c'est à dire qu'il est alimenté par le mélange sec carbonate/silicate atomisé et la solution mixte mais sans recyclage du produit obtenu. Il y a également séchage simultané.

Les paramètres de la granulation sont les suivants :

- alimentation en solution mixte: 6 à 8 l/h
- 10 - alimentation en poudre: 30kg/h
- ratio de mouillage: 0,2 à 0,27 l/kg
- débit d'air de séchage: 110 à 120 m³/h
- température d'air de séchage: 105-110°C
- temps de séjour moyen dans le tambour: 30-40 min.
- 15 On récupère ainsi des cogranulés dont les caractéristiques sont les suivantes
 - rapport exprimé en sec: carbonate / silicate = 37/63,
 - sa teneur en eau associée au silicate/ silicate exprimé en sec = 42/100
 - densité de remplissage non tassée = 0,54 g/cm³,
 - granulométrie: d₅₀ = 0,57 mm, d₉₅ = 0,78 mm, avec un écart type log₁₀ de 0,12.

20 Les granulés obtenus présentent les temps de dissolution suivants :

- 90 % en poids du produit se dissout en 55 s (solution aqueuse à 35g/l à 20°C),
- 95% en poids du produit se dissout en 122 s (solution aqueuse à 35g/l à 20°C).
- 99% en poids du produit se dissout en 300 s (solution aqueuse à 35g/l à 20°C).

25 Capacité de séquestration du Calcium: 245 mg de CaCO₃ par gramme de produit anhydre. Cette capacité de séquestration est évaluée comme dans l'exemple 1.

Ces cogranulés sont introduits par mélange à sec à des additifs afin d'obtenir la composition pour lave-linge suivante :

Composition de la lessive	parties en poids
. granulés obtenus	40
. Sokalan CP5 [®] (copolymère de BASF)	4,8
. Tixelox 25 [®] (silico-aluminate amorphe de Rhône-Poulenc)	5
35 . Sulfate de soude	7
. TAED	5
. LAB (80%) [®]	6
40 . Synperonic A3 [®]	3
. Synperonic A9 [®]	9
. Esperase [®] (enzyme de NOVO)	0,3
45 . Tinopal DMSX [®]	0,2
. Tinopal SOP [®] (azurants de Ciba-Geigi)	0,2
. Antimousse	2,5
50 . Carboxyméthyl cellulose	2

Le test de performance d'enlèvement de salissures est réalisé dans une machine à laver FOM 71 r de WASCATOR.

55 Les conditions des essais sont les suivantes :

- cycle utilisé : 60°C
- durée totale du cycle : 70 minutes ; pas de pré lavage
- nombres de cycles : 3 par lessive

- dureté de l'eau : 32 degrés hydrotimétriques français
- charge de linge: 3,5 kg de torchons en coton blanc
- tissus testés : par lavage, on introduit, en les épinglant sur des torchons, deux séries de tissus suivants :

5	Coton gris :	Test-Fabric Krefeld 10 C IEC 106 EMPA 101
	Polyester/coton gris :	Test-Fabric Krefeld 20 C EMPA 104
10	Taches protéiniques:	Sang (EMPA 111) Cacao (EMPA 112) Mixte (EMPA 116)
15	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

20

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

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

25

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

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

où

30

- A = réflectance de l'échantillon blanc témoin
- 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.

35

Nombre de mesures effectuées par échantillon	= 4
Nombre d'échantillons par lavage	= 2
Nombre de lavages	= 3

40

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 r

Les conditions des essais sont les suivantes :

45

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

50

On sèche les éprouvettes ayant subi 25 lavages : on les pèse et les calcine à 900°C.
On mesure le % de poids de cendres par rapport au poids des éprouvettes de départ.
Les résultats des différents tests figurent au tableau I.

55

EXEMPLE COMPARATIF 4

Fabrication de cogranulés :

5 Le système de granulation est constitué d'un tambour tournant à 40 tours par minute identique à celui décrit dans l'exemple 2. Le diaphragme de sortie est ajusté de telle façon que le temps de séjour d'une particule soit de l'ordre de 15 à 20 minutes.

Le tambour est alimenté en continu à un débit de 37 kg/h par une poudre de carbonate présentant les mêmes caractéristiques que celle des poudres de l'exemple 2.

10 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 identique à celle de l'exemple 2 à 80°C avec un débit de 18l/h.

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

15 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.

20 Le produit séché présente les caractéristiques suivantes :

- rapport exprimé en sec: carbonate / silicate = 66/34,
- sa teneur en eau associée au silicate/ silicate exprimé en sec = 61 /100

Capacité de séquestration du Calcium: 285 mg de CaCO₃ par gramme de produit anhydre. Cette capacité de séquestration est évaluée comme dans l'exemple 1.

25 Les granulés présentent une excellente tenue au stockage.

Ces cogranulés sont introduits par mélange à sec à des additifs afin d'obtenir une composition pour lave-linge identique à celle décrite dans l'exemple 4 (à l'exception du cogranulé).

Les tests de performance d'enlèvement des salissures et d'incrustations sont réalisés également sur cette composition lessivienne.

30 Les résultats sont rassemblés dans le tableau I.

35

40

45

50

55

	EXEMPLE COMPARATIF 4	EXEMPLE 3
	3,72	2,88
INCRUSTATIONS 5G/L		
PERFORMANCES DE LAVAGES		
<i>Coton gris 5 g/l 40°C</i>	32,2	32,9
<i>Coton gris 8 g/l 40°C</i>	47	41,9
<i>Coton gris 5 g/l 60°C</i>	51,4	49
<i>Coton gris 8 g/l 60°C</i>	56,3	54,8
	46,73	44,65
<i>Polyester/Coton gris 5 g/l 40°C</i>	39,2	35,3
<i>Polyester/Coton gris 8 g/l 40°C</i>	56,1	50,1
<i>Polyester/Coton gris 5 g/l 60°C</i>	56,8	55,7
<i>Polyester/Coton gris 8 g/l 60°C</i>	65,4	62,3
	54,38	50,85
<i>Taches protéiniques 5 g/l 40°C</i>	38,8	34,8
<i>Taches protéiniques 8 g/l 40°C</i>	46,3	40,2
<i>Taches protéiniques 5 g/l 60°C</i>	50,6	51
<i>Taches protéiniques 8 g/l 60°C</i>	58,6	56,4
	48,58	45,60
<i>Taches oxydables 5 g/l 40°C</i>	42,1	42,1
<i>Taches oxydables 6 g/l 40°C</i>	59,5	55
<i>Taches oxydables 5 g/l 60°C</i>	75,7	72,8
<i>Taches oxydables 8 g/l 60°C</i>	83,8	82
	73	69,93
PERFORMANCE GENERALE	55,67	52,76

Revendications

1) Agent "builder" pour composition détergente caractérisé en ce qu'il est constitué d'une solution aqueuse d'un silicate de métal alcalin de rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ de l'ordre de 1,6 à 4, et d'un produit minéral inerte vis-à-vis du silicate et miscible dans ladite solution de silicate, ce produit représentant de 5 à moins de 55 % du poids total exprimé en sec et le rapport pondéral eau restant associée au silicate / silicate exprimé en sec étant supérieur ou égal à 33/100, de préférence à 36/100, M représentant un métal alcalin.

2) Agent "builder" selon la revendication 1 caractérisé en ce que le produit minéral est 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 produits étant présents seuls ou en mélange.

3) Agent "builder" selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que le produit minéral représente de 20 à 40 % du poids total exprimé en sec.

4). Agent "builder" selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la solution aqueuse de silicate de métal alcalin présente un extrait sec de silicate de l'ordre de 10 à 60 %, de préférence

de l'ordre de 35 à 50%.

5). Agent "builder" selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le rapport pondéral eau restant associée au silicate / silicate exprimé en sec est inférieur ou égal à environ 120/100.

6). Agent "builder" selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ est de l'ordre de 1,8 à 3,5, M représentant un métal alcalin.

7). Cogranulés de silicates hydratés de métaux alcalins et de carbonates de métaux alcalins caractérisés en ce qu'ils sont susceptibles d'être obtenus par un procédé comprenant les étapes suivantes:

(a). pulvérisation d'une solution aqueuse constituée d'un mélange d'une solution aqueuse de silicate de métal alcalin de rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ de l'ordre de 1,6 à 4, de préférence de l'ordre de 1,8 à 3,5, et de carbonate de métal alcalin, ce carbonate représentant de 5 à moins de 55 % en poids total exprimé en sec, sur un lit roulant de particules de composition identique au mélange pulvérisé, défilant dans un dispositif rotatif de granulation, la vitesse de défilement des particules, l'épaisseur du lit roulant et le débit de la solution pulvérisée étant tels que chaque particule se transforme en un cogranulé plastique en entrant en contact avec d'autres particules,

(b). séchage, éventuel, desdits cogranulés obtenus en (a).,

ces étapes étant mises en oeuvre de telle sorte que le rapport pondéral eau associée au silicate / silicate exprimé en sec soit supérieur ou égal à 33/100, de préférence à 36/100, M représentant un métal alcalin.

8). Cogranulés selon la revendication 7 caractérisés en ce que le silicate de métal alcalin et le carbonate de métal alcalin sont ceux du sodium ou du potassium et de préférence ceux du sodium.

9). Cogranulés selon la revendication 7 ou 8 caractérisés en ce que, entre les étapes (a) et (b), les cogranulés obtenus en (a) sont soumis à une opération de densification.

10). Cogranulés selon l'une quelconque des revendications 7 à 9 caractérisés en ce que la solution de silicate présente un extrait sec de silicate de l'ordre de 10 à 60 %, de préférence de l'ordre de 35 à 50 %.

11). Cogranulés selon l'une quelconque des revendications 7 à 10 caractérisés en ce que l'étape (a) est réalisée à une température de l'ordre de 20 à 95°C.

12). Cogranulés selon l'une quelconque des revendications 7 à 11 caractérisés en ce que les particules de composition identique au mélange pulvérisé sont obtenues par séchage d'une solution identique à ladite solution aqueuse constituée de silicate et de carbonate de métal alcalin.

13). Cogranulés selon l'une quelconque des revendications 7 à 12 caractérisés en ce que le dispositif de granulation est un granulateur rotatif permettant le défilement en couche mince des particules.

14). Cogranulés selon la revendication 13 caractérisés en ce que le granulateur rotatif est un drageoir.

15). Cogranulés selon l'une quelconque des revendications 7 à 12 caractérisés en ce que le dispositif de granulation est un tambour.

16). Cogranulés selon l'une quelconque des revendications 7 à 15 caractérisés en ce que les particules de composition identique au mélange pulvérisé défilent à une température de l'ordre de 15 à 200°C.

17). Cogranulés selon l'une quelconque des revendications 7 à 16 caractérisés en ce que les quantités de solution à base de mélange silicate/carbonate à pulvériser et de particules à base de mélange silicate/carbonate à mettre en oeuvre correspondent à un rapport débit de liquide/débit des particules pouvant aller de 0,05 à 0,8 l/kg, de préférence de 0,1 à 0,5 l/Kg, ces valeurs étant exprimées en sels de sodium.

18). Cogranulés selon l'une quelconque des revendications 7 à 17 caractérisés en ce que l'opération de densification est réalisée à température ambiante par roulement dans un dispositif rotatif des cogranulés obtenus à l'étape (a).

19). Cogranulés sphériques à base de silicates hydratés de métal alcalin et de carbonate de métal alcalin caractérisés en ce qu'ils présentent:

- un silicate de métal alcalin, notamment de sodium ou de potassium, de rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ de l'ordre de 1,6 à 4, adsorbé et/ou absorbé sur du carbonate de métal alcalin, ce carbonate représentant de 5 à moins de 55 % du poids du silicate adsorbé et/ou absorbé par le carbonate et le rapport pondéral eau restant associée au silicate / silicate exprimé en sec étant supérieur ou égal à 33/100, de préférence à 36/100.

- une densité de remplissage non tassée de l'ordre de 0,4 à 1,5 g/cm³, de préférence de l'ordre de 0,5 à 1,5 g/cm³, et tout particulièrement de l'ordre de 0,75 à 1 g/cm³,

- un diamètre médian de l'ordre de 0,4 à 1,8 mm, de préférence de l'ordre de 0,5 à 0,8 mm, avec un écart type \log_{10} de 0,02 à 0,5, de préférence de 0,05 à 0,3.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 93 40 0359

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
P,X	EP-A-0 488 868 (RHONE-POULENC) * le document en entier *	1-19	C11D3/08
X	EP-A-0 450 989 (RHONE-POULENC) * revendications *	7-19	
X	FR-A-2 143 093 (STAUFFER CHEMICAL COMPANY) * revendications; exemples; tableaux 3,4 *	1-13	
A	US-A-3 886 079 (O.W. BURKE) * le document en entier *	7-19	
A	FR-A-2 183 132 (DIAMOND SHAMROCK) * revendication 1 *	7	
A	DATABASE WPIL Section Ch, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D25, AN 84-259618 & JP-59 157 198 (LION CORP.) 6 Septembre 1984 * abrégé *	1-4,6-8	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C11D
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 29 JUIN 1993	Examineur GRITTERN A.G.
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 L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 03.92 (P0402)