RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 525 232**
(A n'utiliser que pour les commandes de reproduction).

A1

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(21) **N° 83 06043**

(54) **Détergent adoucissant pour textiles et son procédé de fabrication.**

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). **C 11 D 17/06, 3/14, 11/00.**

(22) Date de dépôt..... 13 avril 1983.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *US, 15 avril 1982, n° 368,736; 25 août 1982, n° 411,295.*

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 42 du 21-10-1983.

(71) Déposant : Société dite : COLGATE-PALMOLIVE COMPANY. — US.

(72) Invention de : Pallassana N. Ramachandran, Richard S. Parr, Seymour Grey et Martin D. Reinish.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Lavoix,
2, place d'Estienne-d'Orves, 75441 Paris Cedex 09.

La présente invention concerne des compositions détergentes organiques synthétiques particulaires et leur fabrication. Elle concerne plus particulièrement des compositions détergentes adoucissantes pour tissus contenant de la bentonite, agglomérées à partir d'une poudre de bentonite finement divisée sur les surfaces de particules de compositions détergentes de plus grandes dimensions, et des procédés pour effectuer cette agglomération.

Les compositions détergentes séchées par atomisation sont bien connues et comprennent une proportion prédominante de produits pour lessive à hautes performances sous forme de particules vendus pour l'utilisation dans des machines à laver automatiques. Comme le linge lavé avec ces compositions peut être inconfortable en raison de son caractère dur et rigide , en particulier si il est séché sur une corde à linge au lieu d'être séchée dans un séchoir automatique, on a utilisé des adoucissants pour tissus, parfois au cycle de rinçage du processus de lavage, et parfois dans un séchoir à linge automatique pour déposer une matière adoucissante sur les surfaces du linge . Des adoucissants pour tissus cireux, tels que des halogénures d'ammonium quaternaire, ont été également incorporés aux détergents mais l'eau de lavage élimine la plus grande partie de ces adoucissants, en laissant une faible quantité sur le linge . De même, ces matières cationiques réagissent avec les détergents anioniques et les azurants optiques, et ils sont par suite nuisibles. La bentonite a été utilisée dans les compositions détergentes en tant que charge et en tant qu'agent adoucissant. Les particules de bentonite, qui ont des tailles de particules fondamentales très faibles, tendent à adhérer à la matière lavée et à fournir sur cette matière des emplacements lubrifiants, la rendant plus douce au toucher. Cependant, la bentonite naturelle, telle que la

bentonite du Wyoming, qui peut être utilisée avantageusement comme agent adoucissant dans des compositions détergentes, tend à être d'une couleur légèrement sale et une nuance brun jaunâtre, et peut par conséquent affecter de façon défavorable l'aspect des produits qui la contiennent, cet effet étant encore plus inacceptable lorsque la bentonite est appliquée sous forme de revêtement de surface à des particules ou perles détergentes (car l'agglomération paraît accentuer la couleur de la bentonite et aussi parce que la couleur n'est pas masquée par d'autres constituants des perles). De même, la bentonite, étant habituellement une poudre très finement divisée, peut se séparer lors du stockage, d'autres particules de compositions détergentes de tailles élevées à moins d'être fixée sur celles-ci. La présente invention permet de surmonter ces inconvénients de la bentonite ajoutée postérieurement.. En outre, les produits de l'invention tendent à s'agglomérer moins que les compositions détergentes classiques, ils ont un aspect plus uniforme que les produits contenant des agglomérats de bentonite seule mélangés à des perles détergentes et ont des résistances de perles supérieures à celles des produits dans lesquels de l'argile a été incorporée dans le m é l a n g e u r ou ajoutée postérieurement sous forme de poudre. De même, dans un des aspects de l'invention, le libre écoulement du produit est encore amélioré par rapport à des produits correspondants contenant des matières collantes dans la formule de composition détergente.

Conformément à un aspect de produits de la présente invention, un produit détergent organique synthétique sous forme de particules comprend un mélange de 10 à 60 % de particules de composition détergente, sur les surfaces externes desquelles une poudre de bentonite finement divisée est fixée, et 90 à 40 % de particules de composition détergente dépourvues de cette poudre de ben-

tonite sur leur surface. Dans des modes de réalisation préférés de la présente invention, la composition détergente est sous la forme de perles blanches séchées par atomisation, la bentonite est une poudre d'un blanc cassé ou jaune brunâtre, la bentonite forme de 20 à 80 % des perles dont elle constitue une partie superficielle et la bentonite est retenue sur ces perles par une faible proportion de silicate de sodium comme liant. Un autre mode de réalisation préféré est un mode de réalisation dans lequel les perles traitées superficiellement par la bentonite contiennent davantage de détergent organique synthétique collant que les perles non traitées en surface par la bentonite. Conformément à l'aspect de procédé de la présente invention, un procédé de fabrication d'un produit détergent organique synthétique sous forme de particules consiste à agglomérer une poudre de bentonite finement divisée et des particules de composition détergente de tailles plus importantes de telle sorte que la poudre de bentonite adhère aux surfaces extèrnes des particules de détergent et à mélanger 10 à 60 % de ces particules de composition détergente traitées en surface par la bentonite avec 90 à 40 % de particules de composition détergente non traitées en surface par la bentonite. Dans des modes de réalisation préférés de cet aspect de l'invention, la poudre de bentonite est mélangée avec des perles de composition détergente organiques de synthèse contenant des adjuvants de détergence séchées par atomisation et elle est agglomérée sur celles-ci en mélangeant tout en pulvérisant sur le mélange une solution aqueuse diluée de silicate de sodium.

Ce procédé est également utilisable pour fabriquer des compositions détergentes dans lesquelles toutes les particules de détergent portent de la bentonite agglomérée, comme lorsque la bentonite est d'une blancheur excellente, la couleur légèrement sale ne constitue

pas un inconvénient ou les perles sont teintes ou pigmentées. Conformément à cet aspect de l'invention, un procédé de fabrication d'une composition détergente organique synthétique sous forme de particules consiste à mélanger une proportion mineure d'une poudre de bentonite finement divisée et une proportion prédominante de particules de composition détergente de taille plus importante, à pulvériser sur les surfaces du mélange, alors qu'il est en mouvement, et que de nouvelles surfaces des matières mélangées se présentent continuellement à la pulvérisation, une proportion mineure d'une solution aqueuse de silicate de sodium à une concentration dans l'intervalle de 2 à 8 %, en quantité telle que la pulvérisation dépose d'environ 0,1 à 0,4 % de silicate de sodium et environ 2 à 8 % d'humidité sur le mélange, à continuer à mélanger après l'application de la solution aqueuse de silicate de sodium et à retirer le détergent particulaire aggloméré avec la poudre de bentonite retenue sur sa surface. La bentonite utilisée est de préférence une bentonite ayant une taille de particules telle qu'elles passent pratiquement toutes à travers un tamis de 0,074 mm d'ouverture de maille, (on préfère que la totalité traverse un tamis de 0,044 mm d'ouverture de maille), les particules de composition détergente sont des particules séchées par pulvérisation d'une composition détergente organique synthétique contenant des adjuvants de détergence ayant des tailles de particules dans l'intervalle de 2,36 à 0,15 mm (de préférence de 1,65 à 0,25 mm), le silicate de sodium a un rapport $Na_2O:SiO_2$ d'environ 1:2,4, les gouttelettes de la pulvérisation de silicate de sodium ont des diamètres ne dépassant pas 1 mm, (de préférence dans l'intervalle de 0,1 à 0,5 mm), et le processus s'effectue dans un mélangeur du type tambour rotatif, tel qu'un mélangeur qui s'étend longitudinalement en formant un angle d'environ 2 à 15° avec l'horizontale, le mélange initial, la pulvérisation-agglomera-

tion et le mélange ultérieur s'effectuant successivement dans un tiers amont, un tiers médian et un tiers aval du mélangeur, respectivement.

La présente invention, y compris le procédé de celle-ci, sera aisément comprise à partir de la présente description, et du dessin annexé, dans lequel :

- la figure 1 est une vue en élévation en section longitudinale centrale schématique d'un mélangeur du type à tambour rotatif, avec un autre appareillage qui peut être utilisé dans la pratique d'un procédé de l'invention, et

- la figure 2 est une vue en section transversale de ce tambour rotatif suivant le plan 2-2, montrant la pulvérisation de silicate de sodium sur les particules agitées de composition détergente et de bentonite.

Les particules de composition détergente, qui sont les particules de base utilisées dans l'invention, et dont certaines peuvent être agglomérées avec une poudre de bentonite plus finement divisée sur leur surface, peuvent être n'importe quelles particules appropriées, et peuvent être fabriquées de diverses façons. Cependant, on préfère de beaucoup qu'elles soient des particules séchées par pulvérisation ayant des tailles de 2,36 à 0,15, de préférence de 2,36 ou 1,65 à 0,25, et m i e u x encore de 1,65 à 0,37 ou 0,25 mm. Normalement, ces produits comprendront un détergent organique de synthèse qui sera soit un détergent anionique, soit un détergent non ionique, un adjuvant de détergence, un ou plusieurs adjuvants et de l'humidité. Parmi les divers détergents anioniques que l'on peut utiliser, habituellement sous forme de leurs sels de sodium, on préfère les (alcoyl supérieur) benzène sulfonates linéaires, les (alcoyl supérieur) sulfates et les polyéthoxylate sulfates d'alcool gras supérieur. Dans l'(alcoyl supérieur) benzène sulfonate, on préfère que l'alcoyle supérieur soit linéaire

et ait en moyenne 11 ou 12 à 15 atomes de carbone, par exemple 12 ou 13, et soit un sel de sodium. Cependant, d'autres alcoyl benzène sulfonates, ayant 10 ou 12 à 18 atomes de carbone dans les groupes alcoyle, peuvent aussi être utilisés. L'alcoyl sulfate est de préférence un sulfate d'alcoyle gras supérieur en C_{10} à C_{18}, de préférence C_{12} à C_{16}, par exemple en C_{12}, et il est également utilisé sous forme de sel de sodium. Les (alcoyle supérieur) éthoxamères sulfates auront de même 10 ou 12 à 18 atomes de carbone, par exemple 12, dans l'alcoyle supérieur, qui est de préférence un alcoyle gras, et la teneur en éthoxy sera normalement de 3 à 30 groupes éthoxy par mole, de préférence de 3 ou 5 à 20. Ici encore, on préfère les sels de sodium. Ainsi, on voit que les alcoyles sont de préférence des alcoyles linéaires ou supérieurs gras en C_{10} à C_{18}, que le cation est de préférence le sodium, et que lorsqu'une chaîne polyéthoxy est présente, le sulfate est à l'extrémité de celle-ci. D'autres détergents anioniques utilisables comprennent les oléfine sulfonates et paraffine sulfonates supérieures, par exemple les sels de sodium dans lesquels les groupes oléfine ou paraffine sont en C_{10} à C_{18}. Comme exemple particulier des détergents préférés, on citera le tridécyl benzène sulfonate de sodium, le dodécyl benzène sulfate de sodium, l'(alcool de suif) polyéthoxy (3 EtO) sulfate de sodium, et l'(alcool de suif hydrogéné)sulfate de sodium. En plus des détergents anioniques préférés indiqués, d'autres membres de ce groupe bien connu peuvent également être présents, en particulier dans des proportions mineures par rapport à celles précédemment indiquées. On peut utiliser aussi des mélanges de ceux-ci, et dans certains cas ces mélanges sont supérieurs à des détergents simples. Les divers détergents anioniques sont bien connus dans la technique et sont décrits en détail aux pages 25 à 138 de l'ouvrage Surface Active Agents and Detergents, Vol. II, par

Schwartz, Perry et Berch, publié en 1958 par Interscience Publishers, Inc.

Bien que l'on puisse utiliser des détergents non ioniques présentant des caractéristiques physiques satisfaisantes, parmi lesquels les produits de condensation, de l'oxyde d'éthylène et de l'oxyde de propylène l'un avec l'autre et avec des bases hydroxylées, telles que le nonyl phénol et des alcools du type Oxo, il est bien préférable que le détergent non ionique, s'il est présent, soit un produit de condensation de l'oxyde d'éthylène et d'un alcool gras supérieur. Dans ces produits, l'alcool gras supérieur est en C_{10} à C_{20}, de préférence en C_{12} à C_{16}, et le détergent non ionique contient d'environ 3 à 20 ou 30 groupes oxyde d'éthylène par mole, de préférence de 6 à 12. On préfère que le détergent non ionique soit un détergent dans lequel l'alcool gras supérieur est en C_{12} à C_{13} ou C_{15} et contienne de 6 à 7 ou 11 moles d'oxyde d'éthylène. Ces détergents sont fabriqués par la Shell Chemical Company et sont vendus sous les marques commerciales Neodol 23-6,5 et 25-7. Parmi leurs propriétés particulièrement intéressantes, on citera, en plus d'une bonne détergence en ce qui concerne les marques huileuses sur les pièces à laver, un point de fusion relativement bas, qui reste cependant nettement supérieur à la température ambiante, de sorte qu'ils peuvent être pulvérisés sur des perles de base (ils peuvent contenir des adjuvants de détergence mais habituellement une quantité de détergent faible ou nulle) sous forme de liquide qui se solidifie. Lorsqu'on utilise des détergents non ioniques et qu'on les applique sur des perles de détergent sous forme de pulvérisation, cette pulvérisation peut être appliquée exclusivement sur les perles devant être revêtues en surface de bentonite, ou une partie du détergent non ionique peut être séchée par pulvérisation avec le sel servant d'adjuvant de détergence et les adjuvants

stables. Il est possible et parfois préférable (mais ceci est rare) de pulvériser des détergents non ioniques sur les perles à base de bentonite agglomérée ou sur un mélange de ces perles avec un produit ne contenant pas de bentonite.

L'adjuvant de détergence soluble dans l'eau ou le mélange d'adjuvants de détergence utilisé peut être constitué d'une ou plusieurs des matières classiques qui ont été utilisées comme adjuvant de détergence ou suggérées pour cette application. Celles-ci comprennent des adjuvants de détergence minéraux et organiques, et les mélanges de ceux-ci. Parmi les adjuvants de détergence minéraux, on utilise de préférence les divers phosphates, de préférence les polyphosphates, tels que des tripolyphosphates et des pyrophosphates, comme le tripolyphosphate pentasodique et le pyrophosphate tétrasodique. Le nitrilotriacétate trisodique (NTA), de préférence utilisé sous forme de monohydrate, et d'autres nitrilotriacétates, tels que le nitrilotriacétate disodique, sont des sels adjuvants de détergence organiques préférés. Le tripolyphosphate de sodium, le pyrophosphate de sodium et le NTA peuvent être utilisés sous forme hydratée ou anhydre. D'autres adjuvants de détergence solubles dans l'eau qui sont considérés comme efficaces comprennent les divers autres phosphates minéraux et organiques, des borates comme le borax, des citrates, des gluconates, l'EDTA et des iminodiacétates. Les divers adjuvants de détergence solubles dans l'eau seront de préférence sous la forme de leurs sels de métaux alcalins, soit le sel de sodium soit le sel de potassium, ou un mélange de ceux-ci, mais on préfère normalement les sels de sodium. Les silicates, de préférence des silicates de sodium, ayant un rapport $Na_2O:SiO_2$ dans l'intervalle de 1:1,6 à 1:3,0, de préférence de 1:2 à 1:2,8, par exemple de 1:2,35 ou 1:2,4, servent aussi de sels adjuvants de détergence solubles

dans l'eau, mais en raison de leur forte propriété de liaison, ils sont utiles pour aider à l'agglomération. La teneur en silicate dans le produit ne dépassera normalement pas 15 %, l'intervalle de 5 à 15 % étant praticable, de préférence de 3 à 7 ou 8 % lorsqu'aucune zéolite n'est présente et de 0 à 2 ou 5 % en présence d'une zéolite (la proportion de silicate utilisée comme liant pour fixer la bentonite sur le détergent ou sur les particules de base de détergent étant faible lorsque la zéolite est présente). Dans certains cas, il peut être souhaitable d'ajouter postérieurement un silicate de sodium s'écoulant librement, par exemple des particules de silicate de sodium hydratées. Les adjuvants de détergence solubles dans l'eau peuvent être remplacés, de préférence partiellement, par des adjuvants de détergence insolubles dans l'eau, tels que les zéolites, en particulier les zéolites A, de préférence hydratés, par exemple contenant 20 % d'eau.

La bentonite utilisée est une argile colloïdale (silicate d'aluminium) contenant de la montmorillonite. Le type d'argile bentonite qui est le plus utile pour la fabrication des perles de base de l'invention est celui qui est connu sous le nom de bentonite de sodium (ou de bentonite du Wyoming ou de bentonite occidentale), qui est normalement une poudre impalpable claire ou de couleur crème ou de couleur jaune brunâtre, qui forme dans l'eau une suspension colloïdale présentant de fortes propriétés thixotropes. Dans l'eau, la capacité de gonflement de cette argile sera habituellement dans l'intervalle de 3 à 25 ou 20 ml/g, de préférence de 7 à 15 ml/g, et sa viscosité, à une concentration de 6 % dans l'eau, sera habituellement dans l'intervalle de 3 à 30 10^{-3} Pa.s de préférence de 8 à 30 10^{-3} Pa.s . Les bentonites gonflantes de ce type préféré sont vendues sous la marque commerciale Mineral Colloid, sous forme de bentonite industrielle, par la Benton Clay Company, filiale de la Georgia

Kaolin Co. Ces matières qui sont les mêmes que celles précédemment vendues sous la marque commerciale Thixo-Jel, sont de la bentonite extraite sélectivement et enrichie, et celles considérées comme les plus utiles sont vendues sous les numéros de Mineral Colloid 101, etc, correspondant au Thixo-Jel n° 1, 2, 3 et 4. Ces matières ont des pH (à une concentration de 6 % dans l'eau) dans l'intervalle de 8 à 9,4, des teneurs maximales en humidité libre d'environ 8 % et des masses spécifiques d'environ 2,6, et pour la qualité pulvérisée, environ 85 % traversent un tamis de 0,074 mm d'ouverture de maille. La bentonite du Wyoming enrichie est préférée comme constituant des compositions de l'invention, et d'autres bentonites, parmi lesquelles les bentonites synthétiques (celles fabriquées à partir de bentonite ayant du calcium et/ou du magnésium échangeables par traitement au carbonate de sodium) sont également utilisables. De même, la taille de particule peut être abaissée de telle sorte que toute la bentonite traverse un tamis de 0,044 mm. Bien qu'il soit souhaitable de limiter la teneur maximale en humidité libre, comme il a été indiqué, il est plus important de s'assurer que la bentonite utilisée contient une quantité suffisante d'humidité libre, dont on considère que la plus grande partie est présente entre des plaques adjacentes de la bentonite, pour faciliter une désintégration rapide de la bentonite et des matières adjacentes éventuellement présentes dans les particules lorsque ces particules ou les compositions de détergence qui les contiennent sont mises en contact avec de l'eau, par exemple avec de l'eau de lavage. Il a été découvert qu'au moins environ 2 %, de préférence au moins 3 % et mieux encore environ 4 % et davantage de l'eau devaient être présents dans la bentonite initialement, avant qu'elle ne soit mélangée avec les autres constituants des perles dans le mélangeur, et que cette proportion devait égale-

ment être respectée après le séchage par atomisation ou tout autre séchage effectué. En d'autres termes, un surséchage à un point tel que la bentonite perde son humidité "interne" peut réduire de façon importante l'utilité des compositions de l'invention. Lorsque la teneur en humidité de la bentonite est trop faible, la bentonite ne contribue pas d'une manière satisfaisante à la désintégration des perles dans l'eau de lavage. Lorsque la bentonite a une teneur en humidité satisfaisante, elle peut présenter un pourcentage d'oxyde de calcium échangeable dans l'intervalle d'environ 1 à 1,8, et en ce qui concerne l'oxyde de magnésium, ce pourcentage peut être dans l'intervalle de 0,04 à 0,41. Des compositions chimiques typiques de ces matières sont les suivantes : 64,8 à 73,0 % de SiO_2, 14 à 18 % de Al_2O_3, 1,6 à 2,7 % de MgO, 1,3 à 3,1 % de CaO, 2,3 à 3,4 % de Fe_2O_3, 0,8 à 2,8 % de Na_2O et 0,4 à 7,0 % de K_2O.

Bien que l'on puisse ajouter dans le mélangeur certains adjuvants tels qu'azurant optique, pigment, par exemple bleu d'outremer, bioxyde de titane, polyacrylate et sels de charge minérale, d'autres, tels que parfums, enzymes, produits de blanchiment, certains colorants, bactéricides, fongicides, et agents favorisant l'écoulement, peuvent souvent être pulvérisés sur, ou mélangés par un autre moyen avec, les perles de base ou les compositions de détergent séchées par atomisation, tout détergent anionique étant ajouté ultérieurement, et/ou indépendamment, de façon à ne pas être affecté dans un sens défavorable par les températures élevées de l'opération de séchage par atomisation, et aussi de façon à ce que leur présence dans les perles séchées par atomisation n'inhibe pas l'absorption du détergent non ionique, lorsque celui-ci doit être pulvérisé ultérieurement sur les perles. Cependant, pour les adjuvants stables et normalement solides, un mélange avec la bouillie de départ

dans le mélangeur est souvent réalisable également. De même, on peut ajouter ultérieurement à l'agglomérat les adjuvants moins stables.

Evidemment, de l'eau est présente dans le mélangeur pour servir de milieu pour la dispersion des divers autres constituants des perles, et une certaine quantité d'eau, tant sous forme libre que sous forme d'hydrate, est présente dans le produit. Au cours du séchage des perles, leur teneur en humidité initiale, qui sera d'environ 25 à 60 %, peut être abaissée à environ 5 à 15 %, cette teneur en humidité étant suffisante pour que la bentonite présente dans les perles séchées (il y en a normalement moins de 10 % et de préférence pas du tout) contienne au moins 2 % et de préférence au moins 4 % d'humidité. On préfère utiliser de l'eau désionisée de sorte que ses teneurs en ions de la dureté puissent être très faible et de façon à réduire au minimum les ions métalliques pouvant favoriser la décomposition des matières organiques pouvant être présentes dans le mélange de mélangeur ou dans les matières ajoutées postérieurement, mais on peut habituellement utiliser à la place de l'eau de la ville ou du robinet. Normalement, la teneur en dureté de cette eau sera inférieure à environ 300 ppm sous forme de $CaCO_3$, de préférence inférieure à 150 ppm.

Les proportions des divers constituants présents dans les perles de base et dans les perles de composition détergente séchées par atomisation seront telles qu'elle conduisent à en faire des agents détergents efficaces, présentant des propriétés d'écoulement, une densité apparente et un aspect acceptables. Elles seront blanches de préférence dans la plupart des cas, excepté que les perles revêtues de bentonite apparaîtront souvent plus foncées (couleur hors norme) si elles sont examinées de près. Si on le désire, on peut utiliser un agent de blan-

chiment tel que TiO_2, dans une proportion de 0,2 à 5 % de la bentonite. Cependant, il entre dans le cadre de l'invention d'utiliser un colorant ou un pigment dans le mélange du mélangeur, de telle sorte que les perles séchées par pulvérisation (ou les perles produites par tout autre procédé) soient colorées.

On a trouvé que l'on pouvait fabriquer des perles de composition détergente satisfaisantes comprenant 2 ou 5 à 30 ou 35 %, de préférence 5 ou 15 à 25 ou 30 %, par exemple de 6 à 15 % ou 20 à 25 %, de détergent organique synthétique, de préférence de détergent anionique, 20 ou 30 à 90 %, de préférence 30 ou 35 à 80 ou 85 %, et mieux encore 35 ou 45 à 70 % d'adjuvant de détergence, 0,2 ou 0,5 à 35 ou 40 %, de préférence 0,5 ou 1 à 20 ou 30 %, et mieux encore 1 à 10 % ou 1 à 20 % du ou des adjuvants, et de 3 à 20 %, de préférence de 4 à 15 %, et mieux encore de 5 à 12 % d'humidité, par exemple 7 ou 8 %. Ces perles, qui peuvent être fabriquées par des procédés normaux de séchage par atomisation ou par d'autres moyens "équivalents", auront habituellement la forme globulaire ou autre caractéristique dont on sait qu'elles résultent du séchage par pulvérisation, constituent souvent des noyaux idéaux sur lesquels la poudre de bentonite peut être agglomérée. Elles auront normalement des masses spécifiques apparentes dans l'intervalle de 0,2 à 0,7 g/ml, par exemple de 0,3 à 0,5, par exemple de 0,35. Leurs tailles de particules seront normalement dans l'intervalle de 2,36 à 0,15 mm et les particules à l'extérieur de cet intervalle pourront être éliminées par tamisage ou par d'autres opérations de séparation. On préfère que les tailles de particules soient de 2,36 ou 1,65 à 0,37 ou 0,25 mm, et que les perles soient blanches ou d'une autre couleur qui apparaisse affectée de façon défavorable par l'application des particules de bentonite brun jaunâtre ou hors norme du commerce à la surface de celles-ci,

même si un agent coloré est appliqué avec elles pour essayer de reproduire la couleur initiale des perles. Lorsqu'on doit utiliser directement les perles contenant de la bentonite sur leur surface, sans les mélanger avec les perles de détergent, on préfère qu'elles soient blanches, et non grises ou brun jaunâtre, même si on doit utiliser un produit de blanchiment tel que TiO_2.

On a trouvé que lorsque 10 à 60 % en poids des particules de composition de détergent ont de la poudre de bentonite finement divisée agglomérée sur leur surface, 90 à 40 % des particules de composition de détergent étant dépourvues de cette poudre sur leur surface, l'oeil humain ne note pas le noircissement des perles traitées en surface par la bentonite et ne détecte aucun mouchetage déplaisant du produit, au moins par rapport à des produits de composition similaire dans lesquels la poudre de bentonite est répartie uniformément sur les perles séchées par atomisation, ou dans lesquelles on utilise des agglomérats de bentonite seule, et de cette façon, les produits de l'invention ne sont pas jugés comme étant d'une couleur inadmissible par les consommateurs. Les intervalles préférés sont de 20 à 50 % et 30 à 45 %, par exemple de 40 %, pour la matière traitée superficiellement par la bentonite, le reste étant les particules de composition détergente non revêtues. La proportion pondérale de bentonite sur la súrface des perles de détergent sur lesquelles elle est appliquée sera normalement dans l'intervalle de 10 ou 20 à 80 %, de préférence de 35 à 65 %, mieux encore de 40 à 60 %, par exemple de 50 %, pour le produit à mélanger avec les particules de détergent exemptes de bentonite. Pour les particules agglomérées devant être utilisées directement (aucun mélange avec des particules de détergent), ces intervalles sont de 10 à 30 %, de préférence de 15 à 25 %, par exemple 20 % du produit. On trouve que comme les perles séchées par

atomisation ne sont pas solides, les applications de ces quantités de bentonite relativement importantes ne modifient pas spectaculairement les tailles de particules, bien qu'il puisse y avoir une certaine augmentation, par exemple de 5 à 15 ou 30 %, du diamètre des perles. L'augmentation relativement faible des dimensions des perles ne pose pas de problème de décantation ou de "flottage", et la présence de la bentonite sur l'extérieur des perles paraît contribuer à inhiber la séparation des particules de tailles différentes lors du stockage (par rapport aux perles de surface lisse, également non collantes). De même, ceci ne provoque pas de modification inadmissible de la masse spécifique du produit.

L'application de la bentonite aux perles de composition détergente (qui peuvent être dans certains cas des perles d'adjuvant de détergence minérales, par exemple lorsqu'on doit ajouter postérieurement un détergent non ionique) peut être effectuée par des techniques d'agglomération et avec un appareillage ordinaires, par exemple avec un mélangeur-agglomérateur du type à tambour rotatif représenté sur le dessin. Un procédé qui s'est révélé particulièrement utile est de mélanger les poids désirés des perles de composition détergente et une poudre de bentonite finement divisée, et tout en mélangeant, de pulvériser de l'eau, ou mieux encore de pulvériser une solution diluée de silicate de sodium sur leurs surfaces en mouvement. Ces pulvérisations peuvent s'effectuer à la température ambiante et seront en général suffisamment progressives pour éviter toute formation inadmissible de grumeaux par le mélange. Le mélange sera poursuivi d'une manière jusqu'à ce que la poudre de bentonite soit intégralement retenue sur les perles de détergent, après quoi on peut arrêter le mélange et tamiser le produit ou le classer par tailles d'une autre manière de telle sorte qu'il soit dans l'intervalle de tailles de produit désiré-

rées. La solution de silicate utilisée lorsque l'agglomérat doit être mélangé avec des particules de détergent sera normalement à une concentration de 0,05 à 10 %, par exemple de 0,2 à 6 %, par exemple de 1, 2 ou 4 %. On en utilisera une quantité suffisante pour que, sur les perles où elle est présente, elle représente de 0,01 à 2 %, par exemple de 0,02 à 0,2 ou 0,4 %. A ces concentrations d'application, on obtient une agglomération et un revêtement superficiel satisfaisants au moyen d'un appareillage d'agglomération approprié, tel que l'agglomérateur de O'Brien, ou un tambour incliné classique équipé de buses de pulvérisation, de chicanes, etc. De même, l'humidité pulvérisée sur les perles n'est pas excessive, elle est habituellement d'environ 1 à 10 % des perles, par exemple de 2 à 5 %, ce qui représentera moins sur la base du produit final. Le produit obtenu est suffisamment solide pour être capable de résister à la manipulation, à l'emballage et au stockage sans poudrage et perte de revêtement de bentonite inadmissible. De même, la concentration en silicate n'est pas suffisamment élevée pour inhiber la dispersion de la bentonite dans l'eau de lavage lorsque le produit est utilisé dans des opérations de lessive. Bien qu'on préfère que le silicate soit utilisé dans la pulvérisation d'agglomération, on peut obtenir un produit utile en utilisant de l'eau seulement comme agent d'agglomération, ou en utilisant des solutions aqueuses d'autres liants, tels que des gommes, résines, agents tensio-actifs (détergents), mais en l'absence d'une telle matière, la bentonite, qui possède des propriétés de liaison, aura normalement une cohésion suffisante pour faire des particules revêtues ayant la stabilité physique désirée qui se disperseront rapidement dans l'eau de lavage. Si on le désire, on peut appliquer un colorant dans la pulvérisation liquide utilisée dans l'agglomération, de façon à colorer les particules obtenues. Normalement, la

concentration en colorant sera inférieure à 1 % du liquide pulvérisé, par exemple de 0,01 à 0,1 % de celui-ci. En n'utilisant le colorant que pour les particules traitées en surface par la bentonite, le produit détergent obtenu aura un aspect agréable et les "particules d'adoucissant" seront identifiées par le colorant. Si on désire que le produit soit intégralement coloré (le bleu est une couleur préférée), les perles de base peuvent également être colorées. En particulier, un pigment de bleu outremer peut être mélangé aux autres constituants de la composition de détergent séchée par pulvérisation et du bleu Acilan ou du bleu brillant polaire (colorants) peuvent être pulvérisés sur les surfaces des particules de bentonite agglomérées.

Dans une variante de la présente invention, l'aptitude à l'écoulement du produit obtenu peut être améliorée en incorporant tout ou partie des constituants les plus collants du produit final dans les perles devant être traitées en surface par la bentonite. Puis on revêt ces perles d'une pellicule protectrice de particules de bentonite finement divisées et le constituant collant est enfoui sous la surface de la bentonite, ce qui le rend inefficace pour inhiber l'écoulement libre. Les autres particules de détergent, ne contenant pas ce constituant, s'écoulent plus librement que ce ne serait le cas s'il était inclus dans leur composition également. En outre, la matière collante peut avoir pour effet de favoriser l'agglomération de la bentonite et son maintien solide sur les surfaces des particules de base. En fait, dans une autre version de l'invention, tout ou partie du détergent organique synthétique, que ce soit une solution aqueuse de détergent anionique ou un détergent non ionique à l'état liquide, est pulvérisé sur les particules de base de composition de détergent avant le mélange avec la bentonite. Cette post-pulvérisation du détergent, remplaçant son incorporation (ou l'incorpora-

tion d'une partie de celui-ci) dans le mélangeur, et son séchage par pulvérisation, améliorent l'opération de séchage par pulvérisation et augmentent dans la tour d'atomisation. Evidemment, dans le cas où l'aptitude à l'écoulement n'est pas un problème et où des proportions relativement importantes du détergent non ionique doivent être post-pulvérisées sur les surfaces des perles de base de composition détergente, il peut n'être pas nécessaire ou souhaitable d'appliquer tout le détergent ou plus d'une partie proportionnelle de celui-ci sur les perles traitées en surface par la bentonite, mais lorsque l'aptitude à l'écoulement n'est pas satisfaisante, cet aspect de la présente invention fournit un moyen de l'améliorer de manière importante. Lorsqu'au moins une partie du détergent organique synthétique doit être séchée par atomisation dans les perles de base, les perles à revêtir de bentonite auront alors normalement au moins 10 %, de préférence 25 %, et mieux encore 50 % de plus de détergent que les autres perles.

Après leur fabrication, les perles traitées en surface par la bentonite peuvent ensuite être mélangées avec des matières devant être post-ajoutées, ou ces matières peuvent être pulvérisées sur les surfaces des perles, mais normalement, les perles traitées en surface par la bentonite seront d'abord mélangées avec le reste de la matière de composition détergente séchée par atomisation, après quoi toute matière post-ajoutée pourra être appliquée ou mélangée avec celles-ci. Parmi ces matières, on citera des poudres d'enzymes, des agents de blanchiment et des parfums. On peut aussi appliquer certaines de ces matières sur les diverses perles ou les mélanger avec celles-ci, ou avec certaines d'entre elles avant que les perles traitées en surface par la bentonite et les autres perles ne soient mélangées. Il est également possible de post-ajouter certains des adjuvants ou perles de détergent avant l'application de la bentonite à ces

perles, mais ce procédé n'est pas habituellement pratiqué. Après avoir mélangé les différentes parties des présentes compositions, on peut les stocker pendant une période d' u n e à vingt-quatre heures, par exemple, mais habituellement, une telle période ne sera nullement nécessaire, et on pourra alors les mélanger avec l'un quelconque des adjuvants, à moins que ceci n'ait été fait précédemment. On peut alors les envoyer aux appareils d'emballage, les emballer, les mettre en caisse, les stocker et/ou les expédier.

Les produits résultant de la présente invention, tels que précédemment décrits, lorsque les perles de composition de détergent sont blanches, apparaîtront nettement plus blancs que les produits correspondants dans lesquels la bentonite à appliquer est répartie uniformément entre toutes les particules. Ce phénomène paraît reposer sur les proportions des perles, et dans une certaine mesure, sur leur taille de particules. Il est également important que les produits de l'invention n'apparaissent pas mouchetés, bien qu'ils contiennent des particules blanches et jaune brunâtre. Malgré cela, elles ont un aspect uniforme et sont de couleur claire. Lorsqu'on utilise les proportions de particules traitées en surface par la bentonite inférieures à la limite inférieure de l'intervalle le plus large indiqué dans le présent mémoire, alors que la couleur plus foncée de ces particules peut ne pas être observable de manière inadmissible, la teneur en bentonite du produit sera habituellement inférieure à celle désirée. Lorsqu'on utilise des proportions de particules traitées en surface par la bentonite plus importantes que la limite supérieure de l'intervalle le plus large indiqué, le produit est notablement plus foncé et d'une couleur hors norme, et son aspect est inadmissible pour le consommateur, ce qui le rend difficile à vendre. On n'a pas indiqué ici de différences de réflectance spé-

cifiques, en raison des natures diverses des bentonites naturelles et synthétiques du commerce et de leurs teintes différentes, mais des différences sont appréciables au moyen d'un réflectomètre tel que le réflectomètre de Hunter, ou en utilisant un spectrophotomètre, tel que celui fabriqué par la General Electric Company. Habituellement, cependant, il n'est pas nécessaire d'utiliser une instrumentation pour détecter les différences de couleur, car celles-ci sont très apparentes à l'oeil du consommateur moyen. Lorsque des pourcentages différents de détergent sont présents dans les perles traitées en surface par la bentonite et non traitées en surface par la bentonite, comme il a été précédemment indiqué, et lorsqu'un détergent est appliqué aux perles à revêtir de bentonite, on note des améliorations dans l'aptitude à l'écoulement du produit et les produits obtenus sont nettement moins collants au toucher et ont moins tendance à former des grumeaux dans la boîte au stockage. De telles améliorations de propriétés sont vérifiables au moyen des essais normalisés utilisés dans l'industrie du détergent, tels que temps d'écoulement, angle de repos et essai de compaction.

Comme on s'en rendra compte, les propriétés du produit détergent final sont améliorées sans qu'il soit besoin d'adjuvant pour améliorer la couleur, l'écoulement ou l'absence de collant. On évite ainsi la dépense correspondant à ces adjuvants et leurs autres propriétés parfois indésirables. Comme une partie seulement des perles de détergent est soumise à l'agglomération, les temps de passage dans l'appareillage d'agglomération sont diminués. On obtient ainsi à la fois des avantages de composition et de procédé et le produit final est étonnamment amélioré par rapport à celui contenant la même proportion totale de revêtement de bentonite sur toutes les particules de composition de détergent.

Les exemples non limitatifs suivants sont

donnés à titre d'illustration de l'invention. Sauf indication contraire, toutes les parties sont en poids et les températures en °C.

Exemple 1.

	Pourcent
tridécylbenzène sulfonate de sodium linéaire	12
tripolyphosphate pentasodique hydraté	34
silicate de sodium ($Na_2O:SiO_2$ = 1:2,4)	7
sulfate de sodium	12
borax	2
carboxyméthylcellulose de sodium	0,5
Bentonite (Mineral Colloid 101, 0,074 mm, 7 % de H_2O)	20
parfum	0,5
humidité	12,0
	100,0

On fabrique une composition détergente répondant à la formule ci-dessus en séchant par atomisation un mélange des constituants présentant cette composition, excepté en ce qui concerne la bentonite et le parfum (et avec un peu moins de silicate, pour tenir compte de celui qui est ajouté postérieurement), pour une teneur en humidité du mélange dans le mélangeur d'environ 35 %, dans une tour de séchage par atomisation à contre-courant industrielle ordinaire dans des conditions normales, la température de l'air de séchage étant de 200 à 400°C, pour produire des perles globulaires ayant une répartition normale des tailles de particules dans l'intervalle de 1,65 à 0,15 mm. On fait passer une partie de ces perles dans un agglomérateur O'Brien ou un appareil d'agglomération similaire et on les y mélange avec un poids égal de la bentonite, et tout en continuant le mélange, on pulvérise sur les surfaces en mouvement des particules une solution aqueuse (à la température ambiante) contenant 5 % de silicate de sodium, la proportion

totale de pulvérisation appliquée étant d'environ 0,04 partie. On poursuit l'agglomération pendant 20 minutes environ, au cours desquelles une partie de l'humidité s'évapore, après quoi pratiquement toutes les particules sont dans l'intervalle de 2,35 à 0,15 mm. On retire les particules à l'extérieur de cet intervalle et on mélange ensuite 1,5 fois le poids des particules restantes (sans compter l'eau ajoutée) des perles de détergent séchées par pulvérisation, dépourvues de revêtement de bentonite, avec les perles traitées en surface par la bentonite dans un tambour de secouage pendant 20 minutes, après quoi on parfume le produit et on l'emballe dans des cartons. Le détergent séché par atomisation utilisé ici a une teneur en humidité d'environ 8 à 10 %, mais cette humidité peut être modifiée en utilisant des perles et de la bentonite ayant d'autres teneurs en humidité et en faisant varier la pulvérisation en conséquence. Comparé avec un produit témoin, fabriqué d'une manière similaire mais dans lequel la bentonite est appliquée sur toutes les particules de détergent (la proportion totale de bentonite étant la même que dans le produit final de l'invention), le produit fabriqué apparaît d'une couleur plus claire, d'un aspect uniforme (non "moucheté") et plus attrayant pour l'oeil humain, ce qui le rend plus acceptable pour le consommateur. Pour fabriquer un produit coloré, il peut y avoir 0,2 % de pigment bleu outremer dans les perles séchées par pulvérisation, et 0,004 % de bleu Acilan sur les agglomérats de bentonite pour obtenir une couleur identique. Lorsque le silicate est omis de la pulvérisation d'agglomération, on peut également fabriquer un produit satisfaisant, mais au vieillissement, un tel produit peut être plus friable.

Lorsqu'on fait varier les modes opératoires décrits ci-dessus en mélangeant 0,3 partie de poudre d'enzyme (Alcalase, 2 unités Anton par gramme) sous forme de

granulés ou de poudre (granulés dans l'intervalle de 1,65 à 0,15 mm et poudre jusqu'à 0,074 mm) avant de parfumer, l'amélioration de l'aspect du produit reste évidente.

Les divers produits de cet exemple sont tous des détergents particulaires adoucissants pour tissus satisfaisants, utilisables dans les machines à laver automatiques pour lavages à haute performance de linge sale.

Exemple 2.

On fabrique un produit ayant la même formule que celui de l'exemple 1 en séchant par atomisation deux compositions différentes, l'une contenant 24 % de tridécylbenzène sulfonate de sodium linéaire et l'autre en contenant 12 %. La différence est compensée en diminuant ou en augmentant les teneurs en sulfate de sodium des formules respectives. Le produit ayant la teneur la plus élevée en détergent anionique (et la plus faible en sulfate) est plus collant au toucher et c'est ce produit qui est revêtu d'un poids égal de poudre de bentonite (passant au tamis de 0,044 mm) et qui est ensuite mélangé avec 1,5 fois son poids de l'agglomérat obtenu (qui est aggloméré de la même façon qu'à l'exemple 1) des perles non traitées en surface par la bentonite, qui ont une teneur plus faible en détergent anionique. Le mélange est ensuite parfumé de la manière ordinaire.

Le produit obtenu présente une aptitude à l'écoulement améliorée par rapport au produit de l'exemple 1, en raison apparemment de l'effet "isolant" des particules de bentonite agglomérées sur les surfaces des perles qui ont la teneur la plus élevée en détergent anionique. De même, en raison du caractère collant de ces perles, la quantité de solution de silicate appliquée peut être réduite, parfois à la moitié de celle utilisée à l'exemple 1. Outre que le produit s'écoule mieux, est moins collant et moins susceptible de s'agglomérer au stockage que les produits de l'exemple 1

(lesquels produits sont acceptables pour des applications commerciales), la présence d'une proportion plus élevée de détergent anionique dans les perles contenant la bentonite favorise une désintégration et une dispersion plus rapides de ces perles dans l'eau de lavage, cette amélioration étant favorisée par la présence d'une proportion moins importante de silicate dans la matière superficielle à base de bentonite servant au surfaçage. Dans certains cas, comme dans l'exemple 1, le silicate peut être omis de la pulvérisation d'agglomération, ou on peut le remplacer par des proportions égales d'autres matières liantes, telles que le polyacrylate de sodium, la polyvinyl pyrrolidone ou l'hydroxypropylméthyl cellulose. Un avantage supplémentaire du procédé de cet exemple est que les particules fines de la bentonite, parfois présentes avec l'agglomérat de bentonite, sont réduites, ce qui peut être attribué en partie au détergent collant.

Exemple 3.

On fait varier le mode opératoire de l'exemple 1 en réduisant la teneur en détergent anionique des perles séchées par atomisation de 15 % à 14 % et en pulvérisant le reste du détergent anionique sur les surfaces d'une partie des perles à revêtir des particules de bentonite, et dans la pulvérisation d'agglomération. La matière pulvérisée a une concentration en solide d'environ 10 % dans l'eau et si le produit fabriqué devient trop collant, on peut employer la chaleur et un courant d'air pour abaisser la teneur en humidité de façon à réduire ce caractère collant à un niveau acceptable. La composition de détergent obtenue, après mélange des perles traitées en surface par la bentonite avec les perles non traitées en surface par la bentonite, présente des propriétés comparables à celles de l'exemple 2.

Exemple 4.

Lorsqu'on remplace le tridécylbenzène sulfonate

de sodium linéaire de l'exemple 1 par de l'(alcool de suif hydrogéné) polyéthoxy (3 EtO) sulfate de sodium, par de l'(alcool de suif hydrogéné) sulfate de sodium, par du paraffine sulfonate de sodium ou de l'oléfine sulfonate de sodium ayant 16 atomes de carbone dans les groupes paraffine ou oléfine, ou par un mélange quelconque de deux constituants de ceux-ci (à parties égales), on obtient des produits ayant des propriétés comparables à ceux de l'exemple 1. Ceci est également le cas lorsque le total des teneurs en tripolyphosphate pentasodique et en sulfate de sodium est remplacé par du tripolyphosphate pentasodique, du carbonate de sodium, du bicarbonate de sodium, de la zéolite A ou des mélanges de deux constituants à parties égales. De même, lorsqu'on amène la proportion de bentonite appliquée sur les perles traitées en surface à la bentonite à 15 et 25 %, on obtient des produits acceptables ayant un aspect amélioré, ce qui est également le cas lorsque la proportion de particules traitées en surface à la bentonite est amenée à 15 et 25 %, respectivement.

Exemple 5.

	Pourcent
carbonate de sodium	22
bicarbonate de sodium	16
Zéolite A, hydratée (20 % d'humidité)	32
azurant optique (Tinopal)	1,5
humidité	9,0
parfum	0,5
détergent non ionique (Neodol 23-6,5)	19
	100,0

On fabrique des perles de détergent ayant la composition ci-dessus par séchage par atomisation à partir de perles de mélange de mélangeur à 60 % de solide ayant les tailles de particules indiquées, comprenant tous les constituants indiqués, excepté le parfum et le déter-

gent non ionique, qui sont pulvérisés ultérieurement sur les surfaces de perles en mouvement (bien que le parfum soit de préférence appliqué aux perles contenant la bentonite après agglomération). En raison de la teneur en Zéolite A, le détergent non ionique est absorbé de manière satisfaisante. Puis on agglomère en surface une partie de cette composition avec une partie de poudre de bentonite (0,044 mm), qui apparaît jaune brunâtre après application de ces particules. Lorsque l'agglomération est terminée, on mélange 1-1/2 parties de perles de composition détergente ne contenant pas de bentonite avec le produit traité en surface par la bentonite. Le produit final est un excellent détergent adoucissant du type détergent avec adjuvant non ionique à haute performance, et il a un aspect plus blanc qu'un témoin dans lequel la bentonite est agglomérée en surface sur toutes les particules (à la même concentration totale en bentonite). Le produit est un détergent pour lessive à haute performance satisfaisant.

Dans une variante de l'invention, on pulvérise sur les surfaces des particules, dans l'agglomérateur, une faible proportion (0,1 %) d'un colorant bleu (bleu Acilan), dans la solution de silicate pour colorer ces particules.

Lorsqu'on apporte au procédé de fabrication des modifications selon lesquelles on pulvérise par exemple 1/10 à 1/4 en plus, sur les perles devant être revêtues de bentonite que sur les perles qui ne doivent pas être ainsi revêtues, l'aptitude à l'écoulement est améliorée et le produit est rendu moins collant.

La description qui précède concerne principalement les aspects de l'invention qui consistent à fabriquer un produit détergent adoucissant pour tissus ayant une couleur (ou un aspect) et une aptitude à l'écoulement améliorées.

On décrira à présent plus en détail la fabrication d'une composition détergente dans laquelle la bentonite est agglomérée sur des particules de détergent.

Il est entendu que la composition obtenue peut être mélangée avec des particules de composition détergente ou être utilisée sans un tel mélange.

La figure 1 représente un tambour rotatif cylindrique incliné aux extrémités ouvertes 11, tournant autour d'un axe formant un angle aigu relativement petit avec l'horizontale, cette rotation s'effectuant dans le sens indiqué par les flèches 13 et 15. Le tambour 11 repose sur des rouleaux 17, 19 et 21, qui tournent dans le sens opposé à celui du tambour (sens inverse des aiguilles d'une montre plutôt que sens des aiguilles d'une montre, vu de la gauche), le faisant tourner comme il est indiqué. Le tambour rotatif 11 contient un mélange 23 de perles de détergent organique synthétique avec adjuvant séchées par atomisation et de poudre de bentonite qui est agglomérée dans le tambour en perles ou particules de composition détergente adoucissante pour tissus, grâce à la pulvérisation sur les particules d'une solution diluée de silicate de sodium, alors que le mélange est en mouvement. Les particules de détergent adoucissant aggloméré final 25 sont retirées du tambour 11 par la trémie 27. Des buses de pulvérisation 29, 31 et 33 sont utilisées pour produire des pulvérisations pratiquement coniques de solution de silicate, telles que celles représentées par le numéro 35, qui tombent sur le mélange qui se déplace de perles de détergent et de poudre de bentonite et favorise l'agglomération de la poudre sur les surfaces des perles, bien que dans certains cas, les agglomérats puissent aussi être formés de bentonite seule ou de perles de détergent seules (ces dernières étant moins communes). Dans le tambour rotatif, le tiers droit ou amont ou une partie similaire est une zone de mélange dans laquelle la bentonite et les perles de détergent sont mélangées à sec, la partie moyenne est une zone de pulvérisation et d'agglomération et le tiers aval est une zone dans

laquelle la pulvérisation n'est pas effectuée, les particules et agglomérats humidifiés sont "finis" pour donner un produit relativement fluent, la forme et le caractère de l'agglomérat désirés sont obtenus.

La description qui précède concerne principalement un tambour rotatif qui est un mode de réalisation préféré de l'appareil utilisé dans la pratique de cet aspect de l'invention, bien que d'autres moyens équivalents ou suppléants puissent également être utilisés. En plus du tambour rotatif, il est prévu un système d'alimentation pour ajouter les divers constituants du produit final. Ainsi, un réservoir d'alimentation 37 contient la solution de silicate de sodium 39 (distincte de la pulvérisation 35), qui est envoyée aux buses de pulvérisation 29, 31 et 33 par la canalisation 41. Le silo à trémie 43 contient des perles de détergent 45 qui sont envoyées à la trémie 47 au moyen d'une bande transporteuse 49. De même, le silo à trémie 51 contient de la poudre de bentonite 53 qui est envoyée à la trémie 47 par la courroie transporteuse 55. Les flèches 57 et 59 indiquent les directions des mouvements de ces bandes, respectivement.

Dans la figure 2, le mélange 23 présent dans le tambour 11 est représenté comme transporté sur la paroi gauche du tambour, qui tourne dans le sens de la flèche 13. Au fur et à mesure que le mélange 23 tombe vers le bas le long de la face 61 de la paroi supérieure de celui-ci, la pulvérisation 35 de solution aqueuse de silicate, pulvérisée en cône depuis la buse 29 et d'autres buses cachées 31 et 33, tombe sur le mélange en mouvement, humidifie les surfaces des perles de composition détergente de noyaux et favorise l'agglomération de la bentonite avec les perles, la poudre de bentonite la plus finement divisée adhérant habituellement sur les surfaces des particules de composition détergente les plus grandes.

Ainsi, des faces constamment renouvelées ou des rideaux de particules tombantes sont mises en contact avec les pulvérisations et on obtient une humidification et une application du silicate sur les particules pratiquement uniformes, ce qui conduit à la production d'un produit plus uniforme et mieux aggloméré.

Les particules de composition détergente, la bentonite, le silicate, les adjuvants, etc, utilisés dans le procédé d'agglomération décrit ci-dessus, sont ceux précédemment indiqués dans le présent mémoire.

Lorsque les particules de détergent agglomérées, avec de la bentonite sur leurs surfaces, doivent être utilisées directement, on utilisera de préférence une solution de silicate pour lier la bentonite aux particules de détergent. Bien que les concentrations et les proportions de la solution précédemment indiquées puissent être utilisées, la concentration de la solution en silicate sera ordinairement de 2 à 8 %, de préférence de 3 à 7 %, et mieux encore de 3 à 6 %, par exemple de 4 % et 5 %. On en utilisera une quantité suffisante pour que sur les perles sur lesquelles il est présent, le silicate provenant de la pulvérisation représente de 0,1 à 0,4 %, de préférence de 0,2 à 0,3 % du poids du produit final. A ces concentrations et dans ces quantités d'application, on obtient une agglomération et un revêtement de surface satisfaisants en utilisant le tambour rotatif ou un autre appareil d'agglomération approprié. De même, l'humidité pulvérisée sur les perles n'est pas excessive, elle est habituellement d'environ 3 à 6 % du poids du produit. On peut tenir compte de cette humidité ajoutée en rendant les perles de composition de détergent plus sèches d'une quantité correspondante.

Comme avec les produits précédemment décrits, le produit obtenu est suffisamment solide pour être capable de résister à la manipulation, à l'emballage et au

stockage sans poudrage et sans perte de revêtement de bentonite inadmissibles.De même, la concentration en silicate n'est pas élevée au point d'inhiber la dispersion de la bentonite dans l'eau de lavage lorsque le produit est utilisé dans des opérations de lessive. Si on le désire, on peut appliquer un colorant dans la pulvérisation liquide utilisée pour l'agglomération, de façon à colorer les particules obtenues. Normalement, la concentration en colorant sera inférieure à 1 % du liquide pulvérisé, par exemple de 0,01 à 0,1 % de celui-ci.

Après formation des perles traitées en surface par la bentonite, celles-ci peuvent être ensuite mélangées avec des matières devant être ajoutées postérieurement ou ces matières peuvent être pulvérisées sur les surfaces des perles. Parmi ces matières, on citera des poudres d'enzymes, des agents de blanchiment et des parfums. On peut aussi appliquer certaines de ces matières sur les perles de base ou sur la bentonite avant agglomération ou les mélanger avec celle-ci. Lorsque l'agglomération est terminée, les produits peuvent être stockés pendant une période d'une à vingt-quatre heures, par exemple, mais habituellement, une telle période n'est pas nécessaire et les agglomérats peuvent être mélangés directement avec des adjuvants quelconques, à moins que ceci n'ait été effectué précédemment. Les perles agglomérées fabriquées sont de bons détergents possédant des propriétés adoucissantes importantes. Elles sont également fluentes, non poudrantes et pratiquement non friables et possèdent de bonnes résistances à l'écrasement et à l'abrasion.

Les exemples suivants sont donnés à titre d'illustration supplémentaire de l'invention.

Exemple 6.

On fabrique une bouillie de mélangeur compre-

nant 1009 parties d'eau, 2584 parties d'une base de détergent (environ 37 % d'ingrédient actif et environ 20 % de sulfate de sodium, le reste étant de l'eau), 841 parties de silicate de sodium ($Na_2O:SiO_2$ = 1:2,4), 1315 parties de tripolyphosphate pentasodique, 542 parties de carbonate de sodium, 24 parties de sulfate de sodium et 293 parties d'une solution aqueuse d'azurant optique, d'agent antiredéposition, de stabilisant et d'autres constituants mineurs en solution aqueuse diluée. Le mélange s'effectue dans un mélangeur à détergent industriel à une température d'environ 55°C pendant environ 10 minutes après l'addition de tous les constituants, le contenu en solide du mélange de mélangeur étant ajusté à environ 58°C pendant le mélange. Le mélange de mélangeur est ensuite pompé dans une tour de séchage par atomisation à contre-courant où il est forcé à travers huit buses du type 10/10 à une température de 52°C, sous une pression d'environ 2350 kPa. Les températures de la tour sont : T_1 = 410°C et T_2 = 120°C. Les perles de détergent produites sont à une teneur en humidité d'environ 7 % et la vitesse de pulvérisation est d'environ 9000 kg/h. Les perles fabriquées sont tamisées pour être dans l'intervalle de dimensions de 1,65 à 0,25 mm. Les perles sont blanches et ont une masse spécifique apparente d'environ 0,3 g/ml.

Un appareillage pratiquement identique à celui représenté dans les figures 1 et 2 est utilisé pour agglomérer la bentonite finement divisée sur les surfaces des perles de composition détergente séchées par atomisation décrites. Pour fabriquer le produit désiré à 20 % environ de bentonite, on mélange de la poudre de bentonite de 0,044 mm (contenant environ 5 % d'humidité) avec les perles de composition détergente dans une proportion de 76,4 parties de perles de base pour 19,2 parties de la bentonite. On pulvérise sur le mélange d'agité 3,8 parties d'une solution de silicate de sodium à 5 %,

($Na_2O:SiO_2$ = 1:2,4) dans l'agglomérateur-mélangeur à tambour rotatif en utilisant une lance de pulvérisation ayant six buses (trois sont représentées sur le dessin) espacées d'environ 0,5 mètre. La pression de pulvérisation est d'environ 490 kPa, ce qui produit une pulvérisation analogue à un brouillard dans laquelle les gouttelettes individuelles ont des diamètres dans l'intervalle d'environ 0,1 à 0,5 mm (moyenne en poids). Au bout d'environ huit minutes de mélange total dans le tambour rotatif, qui forme un angle d'environ 7°, le dernier tiers environ du tambour étant exempt d'application de pulvérisation de silicate, le produit est retiré en continu, après quoi il est parfumé avec 0,2 partie d'un parfum approprié et mélangé avec 0,4 partie de poudre d'enzyme. Dans une variante du procédé, l'enzyme peut être mélangée avec le produit dans le tambour d'agitation, dans le dernier tiers de celui-ci, avec ou sans parfum.

Le produit obtenu est un détergent particulaire adoucissant pour tissus particulièrement utile, qui peut être tamisé si on le désire de façon à être dans l'intervalle de 1,65 à 0,25 mm ou dans l'intervalle de 2,36 à 0,15 mm. La masse spécifique apparente du produit est d'environ 0,35 ou 0,4 g/ml et il comprend environ 18 % de dodécyl benzène sulfonate de sodium, 25 % de polyphosphate de sodium, 9,5 % de silicate de sodium, 9 % de carbonate de sodium, 10 % de sulfate de sodium, 19 % de bentonite, 0,4 % de poudre d'enzyme, 0,2 % de parfum, 0,1 % d'azurant optique et 9 % d'eau. Les perles de détergent sont fluentes, non collantes, suffisamment résistantes pour la vente dans le commerce, aisément dispersables dans l'eau de lessive et d'un aspect attrayant. En résumé, le produit est un excellent détergent pour lessive particulaire à haute performance adoucissant pour tissus.

Exemple 7.

On suit le mode opératoire de l'exemple 6,

excepté que la solution de silicate appliquée est une solution de silicate de sodium à 3 % et que la proportion de solution appliquée est de 4 % du produit final total. L'aptitude à l'écoulement, la résistance des perles, l'absence de friabilité et la résistance à l'abrasion sont satisfaisantes, comme pour le produit de l'exemple 6, et le produit est une composition détergente adoucissante pour tissus à haute performance satisfaisante. De même, lorsqu'on utilise la même proportion de solution de silicate de sodium à 6 %, on obtient également de bons résultats. Cependant, lorsque la solution de silicate est à une concentration de 10 %, le produit est moins satisfaisant, il a un aspect grumeleux. Lorsqu'on utilise uniquement de l'eau pour une pulvérisation, on peut obtenir un agglomérat, mais il tend à contenir une proportion de fines plus importante et il est généralement moins satisfaisant que les agglomérats qui sont fabriqués en utilisant la solution de silicate de sodium à une concentration de 2 à 8 %. A partir de ces expériences ainsi que d'autres dans lesquelles on a fait varier la proportion de pulvérisation de solution de silicate, on conclut que l'on obtient de meilleurs produits lorsque la proportion de pulvérisation est d'environ 2 à 8 % (sur la base de l'humidité) du produit et lorsque le silicate déposé dans la pulvérisation représente de 0,1 à 0,4 % de ce produit.

Exemple 8.

On modifie le mode opératoire de l'exemple 6 en omettant le carbonate de sodium du mélange de mélangeur et en le remplaçant par du sulfate de sodium. On effectue également des modifications en ce qui concerne l'emplacement des buses de pulvérisation dans le tambour rotatif d'agglomération, de telle sorte que la bentonite et les perles de composition de détergent soient mélangées dans le premier quart du tambour, la pulvérisation s'effectue dans la moitié moyenne et le mélange ultérieur

a lieu dans le quart final. Le produit obtenu est également un détergent à haute performance particulaire adoucissant pour tissus satisfaisant comme ceux des exemples 6 et 7. Lorsqu'un colorant bleu, tel que le bleu polaire brillant, est présent à une concentration de 0,2 % dans la solution de pulvérisation de silicate (ou de 0,01 à 0,4 %), les produits obtenus ont des couleurs attrayantes. On peut remplacer le colorant par le bleu outremer et d'autres pigments ou les utiliser avec celui-ci.

Exemple 9.

On effectue des modifications aux formules des mélanges de mélangeur, aux températures, aux temps de mélange et aux modes opératoires de mélange et on utilise diverses conditions de tour de séchage par atomisation pour produire les perles de base de composition détergente. Des variations de ± 10 % et ± 20 % sont apportées aux divers ingrédients de la formule des exemples 6 à 8 et aux temps de mélange, aux pressions des buses et aux autres conditions (mais ces variations sont maintenues dans les intervalles indiqués) ; on obtient une bonne perle de base ayant une densité apparente dans l'intervalle de 0,3 à 0,5. De même, on modifie la conception des buses, les pressions, les concentrations en silicate des solutions de pulvérisation comme il a été indiqué précédemment, et pour autant que la concentration en silicate, la quantité de solution appliquée et le silicate déposé avec la bentonite sur les perles de base soient dans les intervalles précédemment indiqués, on obtient de bons résultats. Tel est également le cas lorsqu'on fait varier la concentration de la bentonite dans l'agglomérat final formé dans l'intervalle de 15 à 25 %. De même, on peut obtenir des résultats analogues lorsque les perles de détergent agglomérées avec la bentonite sont des détergents non ioniques fabriqués en pulvérisant un détergent non ionique à l'état liquide sur les perles d'adjuvant de détergence

minérales de base, après quoi on effectue l'agglomération avec la bentonite et la solution aqueuse de silicate de sodium.

On obtient également de bons produits lorsqu'on utilise, à la place de la bentonite très finement divisée (jusqu'à 0,044 mm), tels que le Thixo-Jel n° 1 (Mineral Colloid n° 1001) utilisé dans ces exemples, d'autres bentonites telles que celles produites par l'American Colloid Company et celles fabriquées à partir de bentonites européennes et autres contenant des ions calcium et/ou magnésium transformés en ions sodium par traitement au carbonate de sodium.

REVENDICATIONS

1. Produit détergent organique synthétique particulaire, caractérisé en ce qu'il comprend un mélange de 10 à 60 % de particules de composition détergente, à la surface externe desquelles est fixée une poudre de bentonite finement divisée, et 90 à 40 % de particules de composition détergente dépourvues de cette poudre de bentonite sur leur surface.

2. Produit suivant la revendication 1, caractérisé en ce que les particules ont des dimensions dans l'intervalle de 2,36 à 0,15 mm et en ce que les dimensions des particules traitées en surfaceparla bentonite sont pratiquement égales ou supérieures à celles des particules des autres détergents.

3. Produit suivant la revendication 2, caractérisé en ce que les particules de composition détergente sont des perles séchées par atomisation, en ce que les tailles de particules des agglomérats sont dans l'intervalle de 2,36 à 0,25 mm et en ce que les particules de bentonite individuelles qui sont fixées sur les particules de composition détergente ont des tailles telles qu'elles traversent le tamis de 0,074 mm d'ouverture de maille.

4. Produit suivant la revendication 3, caractérisé en ce que les perles séchées par atomisation sont blanches, en ce que les perles recouvertes de bentonite sont d'une couleur hors norme en raison de la couleur naturelle de la bentonite, et en ce que les proportions des perles traitées en surface par labentonite et non traitées en surfaceparla bentonite sont telles que le produit apparaisse d'une couleur uniformément pâle et que des différences de couleur de particules ne soient pas aisément apparentes à l'oeil humain.

5. Produit suivant la revendication 4, caractérisé en ce que la bentonite est fixée sur la perle détergente sur laquelle elle est appliquée par du silicate

de sodium, ce silicate de sodium de fixation constituant de 0,01 à 2 % des particules d'agglomérat de bentonite.

6. Produit suivant la revendication 5, caractérisé en ce que les particules traitées en surface par la bentonite ont une teneur plus élevée en constituant(s) de composition détergente collant(s) que les particules non traitées en surface par la bentonite.

7. Produit suivant la revendication 1, caractérisé en ce que les particules détergentes sont des perles blanches séchées par atomisation, les perles traitées en surface par la bentonite sont de couleur hors norme en raison de la couleur naturelle de la bentonite, et en ce que les proportions de perles traitées en surface par la bentonite et non traitées en surface par la bentonite sont telles que le produit soit de couleur pâle et que les perles traitées en surface par la bentonite, de couleur hors norme, ne soient pas aisément apparentes à l'oeil humain.

8. Procédé de fabrication d'un produit détergent organique svnthétique particulaire, caractérisé en ce qu'on agglomere une poudre de bentonite finement divisée et des particules de composition détergente de dimensions plus importantes, de telle sorte que la poudre de bentonite adhère aux surfaces externes des particules de détergent, et en ce qu'on mélange 10 à 60 % de ces particules de composition détergente traitées en surface par la bentonite avec 90 à 40 % de particules de composition détergente non traitées en surface par la bentonite.

9. Procédé suivant la revendication 8, caractérisé en ce que les particules de composition détergente sont des perles séchées par atomisation ayant des dimensions dans l'intervalle de 2,36 à 0,15 mm, en ce que la poudre de bentonite agglomérée sur les surfaces des perles de composition détergente a une taille de particules, avant agglomération, telle que la quasi-totalité traverse

un tamis de 0,074 mm d'ouverture de maille, et en ce que l'agglomération est effectuée en mélangeant la poudre de bentonite et les particules de composition détergente séchées par atomisation tout en pulvérisant de l'eau sur leurs surfaces.

10. Procédé suivant la revendication 9, caractérisé en ce que les perles séchées par pulvérisation sont blanches, la bentonite est de couleur blanc cassé la proportion de bentonite mélangée avec et agglomérée sur les surfaces des perles sur lesquelles elle doit être présente, est de 20 à 80 % en poids de celles-ci, et en ce que l'agglomération est effectuée en mélangeant la poudre de bentonite et les particules de composition détergente séchées par atomisation tout en pulvérisant sur leur surface une solution aqueuse diluée de silicate de sodium.

11. Procédé suivant la revendication 10, caractérisé en ce que le silicate de sodium a un rapport $Na_2O:SiO_2$ dans l'intervalle de 1:1,6 à 1:3,2, en ce que sa concentration dans la pulvérisation aqueuse est de 0,05 à 10 % et en ce que sa proportion dans le produit final, agissant comme liant pour retenir la poudre de bentonite sur les perles séchées par atomisation sur lesquelles elle est présente, est de 0,01 à 2 %.

12. Procédé suivant la revendication 11, caractérisé en ce qu'un détergent collant est pulvérisé sur les surfaces de particules de composition détergente avant l'agglomération avec celles-ci de la poudre de bentonite finement divisée.

13. Procédé de fabrication d'une composition détergente organique synthétique particulaire adoucissant les tissus, caractérisé en ce qu'on mélange une proportion mineure d'une poudre de bentonite finement divisée et une proportion prépondérante de particules de composition détergente de plus grande taille, en ce qu'on pulvérise sur

les surfaces du mélange, alors qu'il est en mouvement, de nouvelles surfaces des matières de mélange étant continuellement présentées à la pulvérisation, une proportion mineure d'une solution aqueuse de silicate de sodium à une concentration dans l'intervalle de 2 à 8 % en quantité telle que la pulvérisation dépose d'environ 0,1 à 0,4 % de silicate de sodium et d'environ 2 à 8 % d'humidité sur le mélange, en ce qu'on continue à mélanger après l'application de la solution aqueuse de silicate de sodium, et en ce qu'on retire le détergent particulaire aggloméré avec la poudre de bentonite retenue à sa surface.

14. Procédé suivant la revendication 13, caractérisé en ce que la poudre de bentonite a des tailles de particules, avant agglomération, telles que la quasi-totalité traverse un tamis de 0,074 mm d'ouverture de maille, en ce que les particules de composition détergente ont des dimensions, avant agglomération, dans l'intervalle de 2,36 à 0,15 mm, en ce que la bentonite représente d'environ 10 à 30 % de la composition détergente adoucissante pour tissus produite, en ce que le silicate de sodium a un rapport $Na_2O:SiO_2$ dans l'intervalle de 1:1,6 à 1:3,2 et en ce que la concentration du silicate de sodium dans la pulvérisation aqueuse est dans l'intervalle de 3 à 7 %.

15. Procédé suivant la revendication 14, caractérisé en ce que la bentonite est une bentonite gonflante, en ce que la composition détergente est une composition détergente organique synthétique contenant des adjuvants de détergence et séchée par atomisation en ce que le silicate de sodium a un rapport $Na_2O:SiO_2$ dans l'intervalle de 1:1 à 1:3, en ce que les gouttelettes de pulvérisation de silicate de sodium aqueux ont un diamètre moyen en poids non supérieur à un millimètre, et en ce que le mélange, la pulvérisation, l'agglomération et le mélange ultérieur s'effectuent en continu dans un mélangeur du type tambour rotatif.

16. Procédé suivant la revendication 15, caractérisé en ce que le mélangeur du type tambour rotatif s'étend longitudinalement en formant un angle d'environ 2 à 15° avec l'horizontale, en ce que le mélange initial s'effectue dans à peu près le tiers amont de la longueur du tambour, en ce que la pulvérisation s'effectue à peu près dans le tiers médian du tambour et en ce que le mélange ultérieur s'effectue à peu près dans le tiers aval du tambour, en ce que les particules de composition détergente et la poudre de bentonite sont ajoutées continuellement à l'extrémité amont du tambour, en ce que la pulvérisation de solution de silicate de sodium est délivrée par plusieurs buses de pulvérisation sur le mélange en mouvement, et en ce que le produit aggloméré retiré à une masse spécifique apparente dans l'intervalle de 0,3 à 0,7 g/ml.

17. Procédé suivant la revendication 16, caractérisé en ce que les particules de composition détergente comprennent un détergent organique synthétique anionique et/ou un détergent organique synthétique non ionique comme constituant détersif actif, et du tripolyphosphate de sodium, du carbonate de sodium, du nitrilotriacétate de sodium, de l'aluminosilicate de sodium, du bicarbonate de sodium, du silicate de sodium, du citrate de sodium et/ou du borate de sodium, comme adjuvant(s) de détergence, leurs proportions étant dans des intervalles de 5 à 35 % et de 30 à 90 % du produit, respectivement.

18. Procédé suivant la revendication 17, caractérisé en ce que la poudre de bentonite traverse un tamis de 0,044 mm d'ouverture de maille, en ce que les perles de composition détergente séchées par atomisation ont des tailles de particules dans l'intervalle de 1,65 à 0,25 mm, et comprennent 15 à 30 % de dodécyl benzène sulfonate de sodium linéaire, 20 à 50 % de tripolyphosphate pentasodique, 5 à 15 % de silicate de sodium ayant un rapport $Na_2O:SiO_2$ d'environ 1:2,4, 5 à 20 % de carbonate

de sodium, 5 à 30 % de sulfate de sodium et 4 à 12 % d'humidité, en ce que la solution de pulvérisation de silicate de sodium a une teneur en silicate de sodium d'environ 4 à 6 %, en ce que le rapport $Na_2O:SiO_2$ du silicate de sodium est d'environ 1:2,4, et en ce qu'environ 3 à 6 % de la solution de silicate de sodium sont appliqués au mélange de particules de composition détergente et de bentonite.

19. Procédé suivant la revendication 18, caractérisé en ce que la bentonite est une bentonite du Wyoming ayant une teneur en humidité d'au moins 4 %, en ce que la teneur en bentonite de la composition détergente d'adoucissement des tissus est de 15 à 25 %, en ce que la teneur en humidité de la composition est de 7 à 15 %, en ce que le diamètre moyen des gouttelettes de pulvérisation est dans l'intervalle de 0,1 à 0,5 mm, en ce que la masse spécifique apparente des particules agglomérées est dans l'intervalle de 0,3 à 0,5 g/ml et en ce que le temps moyen de séjour de la matière dans le tambour rotatif est de 1 à 10 minutes.

Fig. 1

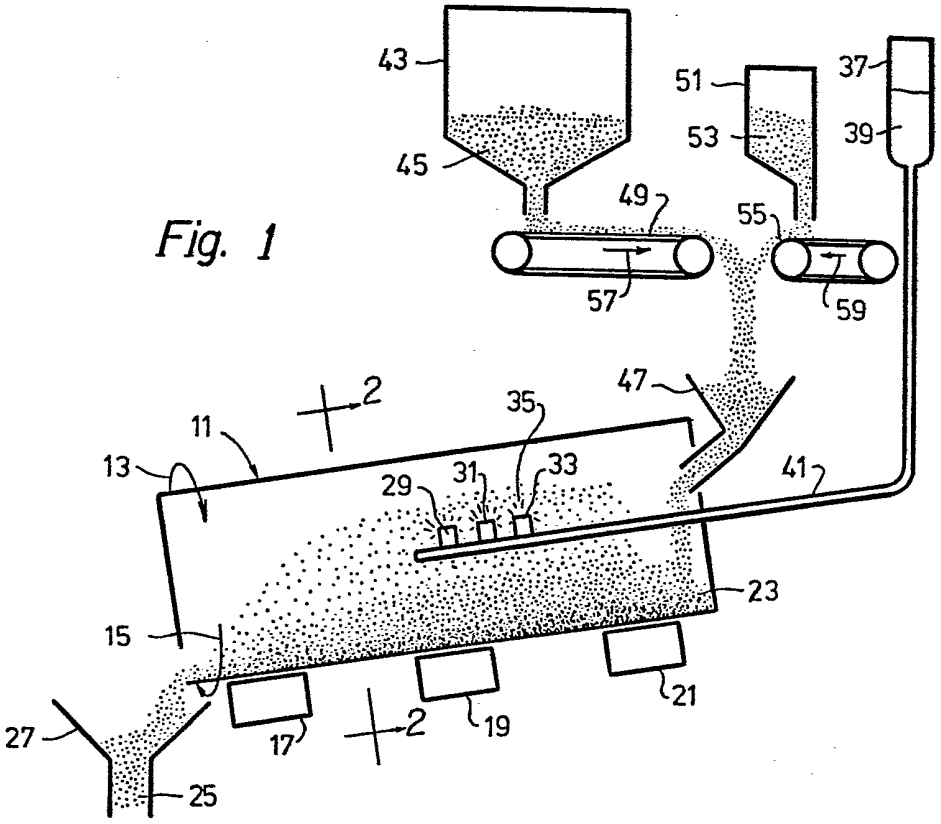
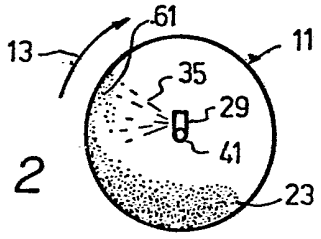

43
45
51
53
37
39
49
55
57
59
47
2
11
35
13
29
31
33
41
23
15
21
27
17
2
19
25

Fig. 2


61
13
11
35
29
41
23