

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 565 241

②1 N° d'enregistrement national :

85 07638

⑤1 Int Cl⁴ : C 11 D 3/60, 17/06 // (C 11 D 3/60, 1:66, 3:08)
(C 11 D 3/37).

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 21 mai 1985.

③0 Priorité : US, 1^{er} juin 1984, n° 616,460.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 49 du 6 décembre 1985.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

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

⑦2 Inventeur(s) : Riad Ahmad Taha.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Lavoix.

⑤4 Composition détergente non ionique en particules, renforcée par des adjuvants de détergence, son procédé de fabrication et composition détergente intermédiaire.

⑤7 L'invention concerne une composition détergente orga-
nique synthétique non ionique en particules, renforcée par des
adjuvants de détergence, qui présente des pouvoirs détersifs
et une aptitude à l'écoulement améliorés.

La composition comprend une proportion à effet détersif
d'un détergent organique synthétique non ionique et une pro-
portion à effet renforteur, en association, d'un adjuvant de
détergence du type polyacétal-carboxylate et d'un adjuvant de
détergence du type polyphosphate.

Application au domaine des détergents.

FR 2 565 241 - A1

D

La présente invention concerne une composition détergente organique synthétique non ionique en particules, renforcée par des adjuvants de détergence. Plus particulièrement, elle concerne une telle composition contenant une proportion à effet renforçateur, en association, d'adjuvants de détergence des types polyacétal-carboxylate et polyphosphate convenant pour le détergent non ionique. L'invention se rapporte également à des procédés et des compositions utiles dans la fabrication de tels produits.

On connaît des produits détergents non ioniques en particules dans lesquels des perles de base, constituées principalement d'un ou plusieurs sels adjuvants de détergence minéraux, par exemple de polyphosphates, obtenus par séchage par atomisation d'un mélange de mélangeur ou suspension aqueux, contiennent un détergent non ionique normalement solide absorbé par elles à l'état liquide, pour produire des compositions particulières s'écoulant librement. Les sels adjuvants du type polyacétal-carboxylate, convenant pour être utilisés comme adjuvants de détergence avec divers détergents organiques, principalement des détergents organiques anioniques, ont été décrits dans la littérature et dans divers brevets des E.U.A. et d'autres pays. Cependant, avant la présente invention, il n'a pas été décrit de compositions détergentes organiques synthétiques non ioniques renforcées en particules, contenant du polyphosphate et du polyacétal-carboxylate comme adjuvants de détergence en une proportion totale à effet renforçateur, et les avantages de ces compositions ainsi que les procédés pour leur fabrication, dans lesquels le polyacétal-carboxylate et le détergent non ionique sont appliqués à des perles de base de sel adjuvant de type polyphosphate, étaient inconnus.

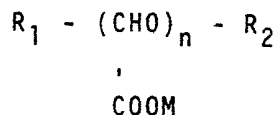
Des compositions détergentes non ioniques en particulier dans lesquelles le détergent non ionique est appliqué à l'état liquide à des perles de base poreuses contenant du polyphosphate comme sel adjuvant de détergence sont décrites dans le brevet des E.U.A. N° 4 269 722, et ces compo-

sitions ont été commercialisées sous la marque de fabrique FRESH START®. Les polyacétal-carboxylates sont décrits dans les brevets des E.U.A. N° 4 144 226 et N° 4 315 092. Les brevets des E.U.A. N° 4 146 495 et N° 4 219 437 revendiquent des compositions détergentes contenant du polyacétal-carboxylate comme adjuvant de détergence (N° 4 146 495) et des compositions similaires contenant des céto-dicarboxylates (N° 4 219 437) qui peuvent souvent être utilisés pour remplacer les polyacétal-carboxylates. Divers autres brevets concernant des adjuvants de détergence analogues comprennent les N° 4 141 676 ; N° 4 169 934 ; N° 4 201 858 ; N° 4 204 852 ; N° 4 224 420 ; N° 4 225 685 ; N° 4 226 960 ; N° 4 233 422 ; N° 4 233 423 ; N° 4 302 564 et N° 4 303 777. Les demandes de brevet européen N° 0 015 024 ; N° 0 021 491 et N° 0 063 399 sont également pertinentes. Bien que dans certains de ces brevets et/ou demandes, on trouve des renseignements généraux selon lesquels les polyacétal-carboxylates peuvent être inclus dans divers types de compositions détergentes, et bien que certains de ces polyacétal-carboxylates soient décrits en tant que composants de compositions contenant des détergents non ioniques et des agents assouplissants cationiques, aucune des références ou combinaison de celles-ci ne décrit ni ne suggère de tels polyacétal-carboxylates en tant que composants des détergents non ioniques de la présente invention, et aucune ne fait état de l'obtention du meilleur pouvoir détergent décrit des compositions de l'invention ni de la nature à écoulement libre des produits fabriqués. De même, les procédés de fabrication et la composition détergente utilisée dans ces procédés ne sont pas décrits ni vraiment suggérés dans aucune de ces références ou combinaisons de celles-ci.

Selon la présente invention, une composition détergente organique synthétique non ionique renforcée en particules comprend une proportion à effet détersif d'un détergent organique synthétique non ionique, et une proportion à effet renforçateur, en association, d'un adjuvant de déter-

gence du type polyacétal-carboxylate convenant pour le détergent non ionique et d'un adjuvant de détergence du type polyphosphate convenant pour le détergent non ionique. De préférence, certains détergents non ioniques, adjuvants de détergence du type polyacétal-carboxylate et adjuvants de détergence du type polyphosphate sont utilisés en proportions déterminées et le produit obtenu est une composition détergente, renforcée, par des adjuvants de détergence, en particules, s'écoulant librement et ayant un meilleur pouvoir détergent (ou propriétés d'élimination des salissures). L'invention envisage également des procédés de fabrication de tels détergents particuliers et des compositions détergentes qui sont utiles pour transformer les perles de base d'adjuvant de détergence séchées par atomisation en les détergents particuliers finals de la présente invention, et ce, par pulvérisation de ces détergents intermédiaires sur des perles de base séchées par atomisation constituées de sels adjuvants du type polyphosphate.

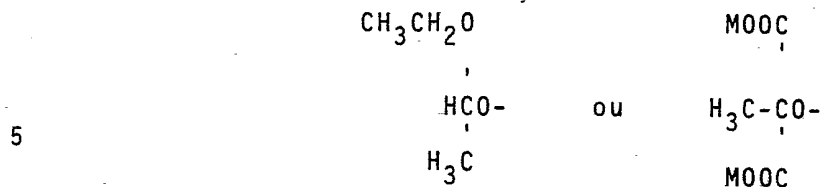
Le polyacétal-carboxylate peut être considéré comme étant celui décrit dans le brevet des E.U.A. N° 4 144 226 et il peut être fabriqué par le procédé qui y est mentionné. Ce type de produit répond à la formule :



dans laquelle M est choisi dans la classe consistant en les métaux alcalins, l'ammonium, les groupes alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, les groupes tétraalkylammonium et les groupes alcanolamine, ayant tous deux 1 à 4 atomes de carbone dans leur portion alkylique ; n est égal en moyenne à au moins 4 ; et R₁ et R₂ représentent tous groupes chimiquement stables qui stabilisent le polymère à l'encontre d'une dépolymérisation rapide en solution alcaline. De préférence, le polyacétal-carboxylate est un de ceux dans lesquels M est un métal alcalin, par exemple le sodium, n est compris

4

entre 50 et 200, R_1 est représenté par



ou leur mélange, R_2 est représenté par



et n est en moyenne compris entre 20 et 100, de préférence entre 30 et 80. Les poids moléculaires moyens en poids calculés des polymères sont normalement compris dans l'intervalle de 2000 à 20 000, de préférence de 3500 à 10 000, et mieux encore de 5000 à 9000, par exemple environ 8000.

Bien que les polyacétal-carboxylates préférés aient été décrits ci-dessus, il est évident qu'ils peuvent être remplacés en totalité ou en partie par d'autres polyacétal-carboxylates de ce type ou d'autres sels adjuvants organiques apparentés décrits dans les brevets précédemment cités se rapportant à ces composés, à des procédés pour leur fabrication et à des compositions dans lesquelles on les utilise. Egalement, les groupes de terminaison de chaîne décrits dans les divers brevets, en particulier le brevet des E.U.A. N° 4 144 226, peuvent être utilisés, pourvu qu'ils possèdent les propriétés stabilisantes requises qui permettent aux adjuvants de détergence mentionnés d'être dépolymérisés dans des milieux acides, pour faciliter leur biodégradation dans les courants résiduaux, mais qui gardent leur stabilité dans les milieux alcalins tels que les solutions de lavage.

L'adjuvant de détergence du type polyphosphate que l'on préfère tout particulièrement est le tripolyphosphate de sodium, mais on peut également faire appel à d'autres po-

lyphosphates hydrosolubles de métaux alcalins, tels que le pyrophosphate tétrasodique et les sels de potassium correspondants. Ils peuvent être à l'état anhydre, hydraté ou partiellement hydraté et le produit contiendra de préférence au moins environ 10 %, mieux encore au moins 25 % du polyphosphate présent sous la forme de polyphosphate hydraté, de préférence le tripolyphosphate pentasodique hexahydraté. A la place du polyphosphate mentionné, on peut également utiliser en partie d'autres phosphates, généralement en proportion atteignant environ 50 % du contenu en polyphosphate de la composition détergente, mais on préfère davantage maintenir essentiellement la totalité du phosphate présent sous forme de polyphosphate, et de préférence, de tripolyphosphate pentasodique, dont au moins une partie est hydratée, par exemple dans une proportion de 50 ou 100 %.

Le troisième composant des compositions détergentes de la présente invention est un détergent organique synthétique non ionique ou un mélange de tels détergents. Bien qu'on puisse utiliser divers détergents non ioniques appropriés possédant les propriétés détersives et les caractéristiques physiques requises (normalement solides à la température ambiante, mais liquéfiables de manière à pouvoir être appliqués aux perles de base sous forme liquide) pour constituer au moins une partie du contenu en détergent des compositions de l'invention, le détergent non ionique est très avantageusement un produit de condensation d'oxyde d'éthylène et d'un alcool gras supérieur. La teneur en oxyde d'éthylène de tels détergents se situe entre 3 et 20 moles, de préférence entre 3 et 12 moles, et mieux encore, entre 6 et 8 moles, par exemple environ 6,5 ou 7 moles d'oxyde d'éthylène, par mole d'alcool gras, et l'alcool gras comporte généralement 10 à 18 atomes de carbone, de préférence en moyenne 12 à 15 atomes de carbone, par exemple environ 12 ou 13 atomes de carbone. Parmi les autres détergents non ioniques qui sont également utiles, on peut citer les produits de condensation de l'oxyde d'éthylène et d'alkylphénols ayant 5

à 12 atomes de carbone dans le groupe alkyle, par exemple le nonylphénol, dans lesquels la teneur en oxyde d'éthylène est de 3 à 30 moles par mole, et les produits de condensation de l'oxyde d'éthylène et de l'oxyde de propylène, vendus sous la marque de fabrique Pluronic®.

Bien que des produits essentiellement anhydres puissent être fabriqués et soient intéressants à utiliser, la composition détergente contient généralement de l'humidité, soit sous forme libre, soit sous forme d'un hydrate, tel qu'un polyphosphate hydraté. La présence d'un tel hydrate sert à consolider les particules de composition détergente et parfois facilite leur dissolution dans l'eau de lavage. Pour ces raisons, et afin de faciliter la fabrication, le produit contient de préférence de l'humidité.

En plus des composants mentionnés, il est possible d'utiliser d'autres matières telles qu'un adjuvant de détergence complémentaire (silicate de sodium) et d'autres additifs. Dans certains cas également, on peut utiliser des produits de condensation d'alcool gras supérieur et d'oxyde d'éthylène à plus forte teneur en oxyde d'éthylène que 20 moles par mole, pour remplacer en partie les produits de condensation à moins forte teneur en oxyde d'éthylène. Ainsi, s'il est souhaitable d'améliorer davantage l'aptitude à l'écoulement d'un produit préféré, on peut utiliser en partie un composant non ionique plus dur, par exemple comportant 21 à 50 groupes oxyde d'éthylène par mole, auquel cas celui-ci constituera avantageusement 1 à 50 %, habituellement, de préférence, 5 à 25 % du contenu total en détergent non ionique. Egalement, le silicate de sodium, qui a une action adjuvante de renforcement complémentaire et aide à inhiber la corrosion des pièces d'aluminium dans l'eau de lavage contenant la composition détergente, aura un rapport $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ compris entre environ 1:1,6 et 1:3, de préférence entre 1:2 et 1:2,6, par exemple 1:2,35 ou 1:2,4.

Parmi les divers autres additifs que l'on peut utiliser se trouvent les colorants tels que les matières colo-

rantes solubles et les pigments, des parfums, des enzymes, des stabilisants, des antioxydants, des agents fluorescents d'avivage optique, des tampons, des fongicides, des germicides et des agents favorisant l'écoulement. Si on le désire, on peut également introduire des charges inertes telles que le sulfate de sodium et/ou le chlorure de sodium. Les autres additifs comprennent également diverses charges inertes et impuretés des autres composants des compositions, par exemple Na_2CO_3 contenu dans le polyacétal-carboxylate (Builder U).

Les proportions des divers composants aboutissant aux meilleures propriétés détersives souhaitées (précédemment mentionnées) sont normalement comprises entre 5 et 35% pour le détergent non ionique et entre 30 et 95 % pour l'association d'adjuvants de détergence des types polyacétal-carboxylate et tripolyphosphate de sodium. Le rapport du polyacétal-carboxylate au polyphosphate se situe dans la plage de 1:5 à 2:1, de préférence de 1:5 à 3:2, et mieux encore, de 1:4 à 1:1, par exemple environ 1:3. Tout complément de telles compositions est constitué par une ou plusieurs charges inertes, un ou plusieurs autres adjuvants de détergence, un ou plusieurs autres additifs et de l'humidité. En général, la teneur en détergent non ionique est d'au moins 5% du produit et la teneur en adjuvant de détergence de type polyphosphate est d'au moins 15 % de celui-ci. La teneur en détergent non ionique est de préférence de 10 à 30 %, mieux encore de 10 à 20 %, par exemple d'environ 16 %, la teneur en polyacétal-carboxylate est de préférence de 10 à 40 %, mieux encore de 12 à 30 %, par exemple de 18 % à 23 %, et la teneur en polyphosphate, par exemple le tripolyphosphate de sodium, est de préférence de 20 à 75 %, mieux encore de 25 à 55 %, par exemple d'environ 43 %, de la composition détergente. La teneur en humidité du produit est généralement de 1 à 20 %, de préférence de 3 à 15 %, et mieux encore de 5 à 12 %, par exemple d'environ 7 %. Cette teneur en humidité comprend l'humidité éliminable du produit par un séchage classique en étuve (105 °C pendant deux heures). La teneur

en silicate de sodium, lorsque celui-ci est présent, est de 1 à 15 %, de préférence de 2 à 12 %, et mieux encore de 5 à 10 %, par exemple environ 7 %. Le pourcentage total d'autres additifs peut se situer entre 0 et 20 %, mais normalement, 5 il se situe dans l'extrémité inférieure de cette plage, à savoir 1 à 10 %, de préférence 2 à 6 %, par exemple environ 4 % ou 5 %, les pourcentages individuels des ajouts étant de 0,1 à 5 %, de préférence de 0,2 à 3 %. Dans la description 10 ci-dessus et ailleurs dans la description, les pourcentages de polyphosphate indiqués sont exprimés sur une base "anhydre", et ne tiennent pas compte de l'humidité pouvant être éliminée par séchage en étuve, comme décrit ci-dessus. La teneur en une ou plusieurs charges inertes peut être aussi élevée que 40 % dans certains cas, mais en général, dans le 15 cas où une charge inerte est présente, sa proportion sera de 5 à 30 %.

Le produit détergent en particules de la présente invention peut être fabriqué par le procédé décrit dans le brevet des E.U.A. N° 4 269 722. Ce brevet ainsi que le brevet 20 des E.U.A. N° 4 144 226 sont cités ici à titre de référence. Selon ce procédé, on prépare une suspension aqueuse qui contient le polyphosphate en particules, du silicate de sodium, généralement ajouté sous forme d'une solution aqueuse, de l'eau, et toutes charges inertes et autres additifs éventuels 25 appropriés, par exemple un agent fluorescent d'avivage et un pigment. On a constaté que le sulfate de sodium affectait nuisiblement l'aptitude à l'écoulement de la composition détergente lorsqu'il est ajouté aux perles de base avec le détergent non ionique, en sorte que sa présence est parfois 30 évitée. Dans certains cas, l'adjuvant de détergence du type polyacétal-carboxylate peut être ajouté dans le mélangeur mais, du fait qu'on a parfois constaté qu'il avait une stabilité limitée lorsqu'il était traité à température élevée, cet adjuvant de détergence est souvent ajouté après-coup. En 35 général, le mélange de mélangeur a une teneur en matières solides comprise entre 40 et 70 % et il est chauffé à une tem-

pérature comprise entre 40 et 70 °C. On peut utiliser du tripolyphosphate pentasodique anhydre ou hydraté ou un autre polyphosphate approprié. Toutefois, le mélangeur ne contiendra pas une proportion dominante du composant détergent non ionique ; au contraire, celui-ci sera ajouté après-coup, et de préférence, la proportion de détergent non ionique contenue dans le mélangeur sera limitée à environ 4 %, de préférence à 2 % (sur la base du produit final), de manière à éviter une perte de ce détergent pendant le séchage par atomisation. S'il est difficile d'effectuer l'agitation pour obtenir un mélange uniforme en raison d'une gélification ou d'un épaississement excessif du mélange, on peut faire usage d'agents de réglage de la viscosité, par exemple l'acide citrique, le sulfate de magnésium et/ou le citrate de magnésium. Ces agents diluants seront considérés comme entrant dans le groupe des autres additifs. Après un mélange intime dans le mélangeur qui peut prendre 10 minutes à une heure, la suspension de mélangeur est pompée dans une tour classique de séchage par atomisation, soit à courants dans le même sens, soit à contre-courant, dans laquelle elle est déshydratée par de l'air de séchage chauffé à une température comprise entre 200 et 500 °C, de préférence entre 200 et 350 °C si le mélange contient du polyacétal-carboxylate, pour produire des particules globulaires séchées par atomisation ayant des grosseurs comprises entre 0,149 et 2,38 mm. Toutes les particules séchées par atomisation traversent le tamis à mailles de 2,38 mm et normalement pas plus de 5 % d'entre elles traversent le tamis à mailles de 0,149 mm, et normalement moins de 3 % traversent le tamis à mailles de 0,074 mm.

Les perles de base poreuses résultantes sont introduites dans un appareil de mélange continu ou discontinu approprié, par exemple un tambour rotatif incliné (discontinu), dans lequel elles sont soumises à une pulvérisation après-coup à une température appropriée à laquelle le détergent non ionique est liquide, généralement entre 45 et 60 °C; de

préférence entre 45 et 50 °C. Dans un mode de mise en oeuvre du procédé de l'invention, la totalité du détergent non ionique, à l'état liquide et, de préférence, à une température élevée de la plage préférée indiquée, est pulvérisée sur les surfaces en mouvement de la masse des perles de base au moyen d'un ajutage d'atomisation d'un type classique et, pendant le mélange, le détergent pénètre à l'intérieur des perles, une partie du détergent non ionique restant près de leur surface. Ensuite, sans refroidissement au point de solidification du détergent, l'adjuvant de détergence de type polyacétal-carboxylate, sous forme de poudre finement divisée, par exemple de dimension particulaire comprise entre 0,037 et 0,074 mm (bien que des particules plus grossières aussi grandes que 0,149mm puissent également être utilisées), est saupoudré sur les perles de base en mouvement, qui contiennent maintenant le détergent non ionique qu'elles ont absorbé. Une partie des particules de polyacétal-carboxylate finement divisé sont attirées dans les interstices et cavités des perles par le détergent non ionique encore liquide et les autres adhèrent à ce détergent près des surfaces des perles, et sont retenues sur les perles à mesure que le détergent est refroidi jusqu'à solidification. Dans cette opération, le polyacétal-carboxylate qui est retenu sur les perles de base empêche l'obtention d'un produit collant. En même temps, son maintien sur les perles évite une statification du produit dans son emballage final pendant le transport et le stockage.

Divers autres additifs des types normalement ajoutés après-coup, par exemple les poudres d'enzymes et les parfums, peuvent être ajoutés avec la poudre de polyacétal-carboxylate ou encore avant ou après l'addition de la poudre. En général, comme dans le cas du détergent non ionique, il est préférable de pulvériser les composants liquides sur la surface des particules de la composition détergente intermédiaire, mais, dans certains cas, de même que pour l'application du détergent non ionique à l'état liquide aux perles de base,

la pulvérisation est inutile et l'écoulement goutte à goutte du liquide sert également à le distribuer de façon satisfaisante et à favoriser son absorption par les particules poreuses. Les matières en poudre ajoutées sont de préférence sous forme de poudre finement divisée, telle que décrite
5 ci-dessus à propos de l'adjuvant de détergence du type polycarboxylate, mais on peut également utiliser d'autres plages de dimensions particulières (de même que pour l'adjuvant de détergence) bien que, dans ces cas, les résultats puissent
10 ne pas être aussi satisfaisants. Egalement, au lieu de pulvériser la matière liquide sur les perles de base de polyphosphate séchées par atomisation en vue de son absorption, on peut dans certains cas appliquer le liquide aux particules de polyphosphate granulaire (non séchées par atomisation),
15 mais ceci n'est généralement pas aussi satisfaisant, car ces particules ne présentent normalement pas la capacité d'absorption des perles de base séchées par atomisation.

Au lieu d'avoir des particules de polyacétal-carboxylate en poudre appliquées après-coup adhérant au détergent liquide qui a été appliqué aux perles de base, on peut,
20 selon un autre procédé préféré de l'invention, appliquer l'adjuvant de détergence aux perles de base sous forme d'une dispersion du polyacétal-carboxylate dans le détergent non ionique normalement solide à une température élevée et à
25 l'état liquide. Dans une telle application, une partie de l'adjuvant de détergence du type polyacétal-carboxylate peut être dissoute dans le détergent non ionique liquide, mais normalement, une plus grande partie s'y trouve en dispersion, de préférence en particules finement divisées, telles que des particules de grosseur inférieure à 0,074 mm,
30 et de préférence supérieure à 0,037 mm. Dans de telles applications, les perles de base peuvent être chauffées initialement jusqu'à une température proche de celle du détergent à l'état liquide en cours d'application, mais on a constaté que, bien que l'on puisse théoriquement penser qu'une
35 telle opération favorise une plus grande absorption du déter-

gent et de l'adjuvant de détergence du type polyacétal-carboxylate, il suffit en pratique que les perles de base se trouvent à la température ambiante, température à laquelle ont lieu une absorption satisfaisante et un refroidissement rapide du produit. La dispersion des particules d'adjuvant de détergence du type polyacétal-carboxylate dans le détergent non ionique à l'état liquide est de préférence pulvérisée sur un lit mobile de perles de base, mais parfois, la pulvérisation est inutile, et un simple écoulement goutte à goutte du milieu liquide sur les perles de base convient et, dans certains cas, il suffit de mélanger les perles de base et la dispersion ensemble sans se soucier du mode d'application de la dispersion liquide sur les perles de base.

La température de la dispersion de particules de polyacétal-carboxylate dans un détergent non ionique peut être celle qui s'est avéré convenir pour son utilisation dans le procédé d'application décrit. Normalement, cette température se situe entre 45 et 95 °C, mais de préférence, de manière à mieux maintenir la stabilité du polyacétal-carboxylate et favoriser un refroidissement plus rapide après son application aux particules de base, la température d'application se situe entre 45 et 60 °C, mieux encore entre environ 45 et 50° ou 55 °C. Ceci dépend, cependant, du point de solidification du détergent non ionique, qui est identique ou inférieur à la température la plus basse d'une telle plage. Naturellement, avec des détergents non ioniques de plus haut point de fusion, la limite inférieure de la plage sera ajustée en conséquence, généralement à au moins 2 et, de préférence, au moins 5 ou 10° au-dessus du point de solidification. Le polyacétal-carboxylate présente de préférence des dimensions particulières telles que sa quasi-totalité (généralement plus de 90 %, de préférence plus de 95 %, et mieux encore plus de 98 %) soit de grosseur non supérieure à celle traversant un tamis à mailles de 0,074 mm. Cependant, on peut utiliser des particules de plus grandes dimensions mais qui ne sont pas en général supérieures à 0,094 mm

ou 0,149 mm. De préférence, les particules se situent dans la plage de 0,037 à 0,074 mm, par exemple entre 0,044 et 0,074 mm, afin de favoriser la pénétration dans les interstices des perles de base et favoriser un meilleur maintien à leurs surfaces.

Dans les dispersions mentionnées, dans lesquelles une partie du polyacétal-carboxylate peut être en solution, le rapport du polyacétal-carboxylate au détergent non ionique est normalement compris dans la plage de 1:20 à 3:2, de préférence de 1:10 à 1:1, et mieux encore de 1:2 à 1:1. Cependant, ces proportions peuvent être ajustées, selon les proportions du polyacétal-carboxylate et du détergent non ionique que l'on désire dans la formulation du produit final. Normalement, il n'y aura pas plus de trois parties de polyacétal-carboxylate pour deux parties de détergent non ionique, et de préférence cette limite supérieure sera de 1:1. Si l'on désire davantage de polyacétal-carboxylate dans la formulation du produit, on peut l'appliquer après-coup, comme décrit précédemment, après l'absorption d'une partie du polyacétal-carboxylate et du détergent non ionique à l'état liquide. Bien que d'autres matières, y compris des matières particulières, telles que des enzymes, puissent être ajoutées après-coup, elles peuvent parfois également être dissoutes et/ou dispersées dans le détergent non ionique, avec le polyacétal-carboxylate et elles peuvent être appliquées aux perles de base en même temps que cet adjuvant de détergence et que le détergent.

Dans certains cas, une partie (parfois la totalité) du polyacétal-carboxylate peut être séchée par atomisation avec le ou les adjuvants de détergence du type polyphosphate mais, dans ce cas, l'utilisation de conditions modérées est souhaitable, des précautions particulières devant être prises pour ne pas permettre une accumulation de produit sur les parois internes de la tour d'atomisation, sur lesquelles le polyacétal-carboxylate pourrait se décomposer. Pourvu que les conditions régnant dans la tour d'atomisation soient

telles que les températures des perles ne s'élèvent pas jusqu'à la température de déstabilisation du polyacétal-carboxylate utilisé, le séchage par atomisation est réalisable, mais étant donné que ceci ne peut pas toujours être assuré dans
5 les procédés industriels de séchage par atomisation, il est souvent préférable en pratique d'appliquer le polyacétal-carboxylate après-coup.

Le produit des formulations données, obtenu par l'un quelconque des procédés décrits, présente des propriétés
10 satisfaisantes d'écoulement libre, de non-adhésivité et de non prise en masse malgré ses teneurs en détergent non ionique et en polyacétal-carboxylate. Ses particules sont de forme régulière, presque sphérique, et le produit a une masse volumique apparente souhaitée (supérieure à la masse volumique
15 des produits séchés par atomisation habituels, laquelle tend à être comprise entre 0,25 et 0,4 g/ml), en étant normalement comprise entre environ 0,5 et 0,8 g/ml, par exemple entre 0,6 et 0,7 g/ml. Ainsi, on peut utiliser de plus petits emballages qui laissent davantage de place disponible sur
20 les rayonnages des supermarchés et en facilite le stockage chez l'utilisateur. La composition détergente obtenue est un excellent détergent, et est douée d'un plus grand pouvoir nettoyant à l'encontre de diverses salissures. Son pouvoir détergent est supérieur à celui d'un détergent témoin ne contenant pas le polyacétal-carboxylate. De façon inattendue,
25 le pouvoir détergent des compositions de la présente invention est supérieur à celui d'un témoin, malgré le fait que la proportion de détergent non ionique dans le témoin est supérieure. On doit remarquer que la teneur totale en adjuvants de détergence est supérieure dans le produit "expé-
30 rimental", mais également, que les teneurs en adjuvants de détergence du type polyphosphate et en silicate sont inférieures.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans
35 la limiter. Sauf spécification contraire, toutes les températures sont exprimées en °C et toutes les parties le sont en poids.

15

EXEMPLE 1

<u>Composant</u>	<u>Parties</u>
Tripolyphosphate de sodium (base anhydre)(1)	43,4
5 Détergent non ionique du type alcool gras supérieur polyéthoxylé(2)	15,9
Polyacétal-carboxylate de sodium [Builder U](3)	23,1
Silicate de sodium ($\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 1:2,4$)	7,3
Humidité	7,3
10 Poudre d'enzyme (enzyme protéolytique, 0,074 mm)	1,52
Agent d'avivage fluorescent ("Tinopal 5BM" Concentré)	1,13
Azurant	0,16
15 Parfum	<u>0,19</u>
	100,0

(1) Poudre de tripolyphosphate pentasodique, humidifiée

(2) Produit de condensation de 6,5 moles d'oxyde d'éthylène et d'une mole d'alcool gras supérieur ayant 12 - 13 atomes de carbone, vendu sous la désignation "Neodol 23-6.5" par Shell Chemical Company.

(3) Fourni par Monsanto Company (sous la désignation "Builder U") présentant un poids moléculaire moyen en poids calculé d'environ 8 000 et contenant environ 80 % de polymère actif.

On fabrique la composition détergente en particules ayant la composition ci-dessus en séchant par atomisation une partie des composants de la composition, comprenant le tripolyphosphate de sodium, pour produire des perles de base, puis en mélangeant après-coup à ces perles de base les autres composants de la formulation, comprenant le détergent non ionique, le polyacétal-carboxylate, l'enzyme et le parfum. On prépare le mélange de mélangeur ou suspension en ajoutant successivement dans un mélangeur de détergent 47,8 parties d'eau (de préférence de l'eau désionisée, mais on peut utiliser de l'eau de ville contenant jusqu'à un équiva-

lent d'environ 150ppm de CaCO_3), 37,8 parties de tripolyphosphate pentasodique - humidifiées, 13,3 parties d'une solution aqueuse à 47,5 % de silicate de sodium ayant un rapport $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ d'environ 1:2,4, 0,98 partie d'agent fluorescent d'avivage ("Tinopal 5BM" Concentré) et 0,06 partie d'azurant, et en mélangeant à une température d'environ 45 °C pendant ces additions et pendant 20 minutes environ ensuite, après quoi on fait tomber la suspension de mélangeur ayant une teneur en matières solides d'environ 45 %, dans une pompe à haute pression qui la pompe à travers des ajutages d'atomisation prévus au sommet d'une tour de séchage par atomisation à contre-courant, dans laquelle de l'air de séchage chauffé à une température d'environ 325 °C la déshydrate pour former des particules poreuses essentiellement globulaires de grosseurs comprises entre 0,149 mm et 2,00 mm, et ayant une teneur en humidité d'environ 12,7 %. Dans certains cas, une proportion secondaire de perles de base recyclées (ou du produit final) peut être introduite dans le mélange de mélangeur en vue d'un nouveau traitement, en effectuant les modifications appropriées de la formulation pour permettre cette opération.

Les perles de base résultantes, généralement à peu près à la température ambiante, mais dans certains cas encore à une température comprise entre la température de l'air du fond de la tour et la température ambiante, mais plus proche de la température ambiante (parfois 5 à 30 °C au-dessus de celle-ci), sont introduites dans un appareil de mélange, dans ce cas un tambour rotatif incliné dans lequel on ajoute successivement 77,05 parties des perles de base, 20,72 parties du détergent non ionique du type alcool éthoxylé, 30 parties de "Builder U", 1,98 partie d'enzyme et 0,25 partie de parfum. L'alcool éthoxylé est pulvérisé sur le lit mobile des perles de base à une température élevée, par exemple 50 °C, à laquelle il est à l'état liquide. "Builder U" et l'enzyme protéolytique (on peut aussi utiliser des mélanges d'enzymes amylolytiques et protéolytiques,

par exemple des mélanges à 1:1) sont "saupoudrés" sur le lit mobile de perles de base après absorption du détergent non ionique (ce qui se produit généralement en environ 2 à 10 minutes), après quoi le parfum est pulvérisé sur ce produit intermédiaire en mouvement. La composition de détergent en particules résultants a une teneur en P_2O_5 de 24,8 %, elle a une dimension particulaire dans la plage de 0,149 mm à 2,00mm, et a une masse volumique apparente de 0,67 g/ml. A la température ambiante, elle s'écoule librement, n'est pas collante et ne prend pas en masse. Après refroidissement et tamisage, si on le souhaite pour que la totalité ou la presque-totalité des particules se trouve dans la plage désirée de 0,149 à 2,00 mm, le produit est emballé, regroupé en cartons, entreposé et expédié. On a constaté qu'il formait une composition uniforme dans tout le paquet et que les contenus des divers paquets étaient également uniformes. Il ne se sépare pas durant le transport et l'entreposage.

On fabrique un produit comparatif de la même manière que précédemment décrit, à la différence qu'on en supprime le polyacétal-carboxylate de sodium ("Builder U"). Ainsi, au lieu de 100,00 parties de produit, on obtient 76,9 parties, et les proportions des divers composants du produit sont supérieures de 30 % à celles indiquées dans la formulation ci-dessus. Lorsque le produit "expérimental" est testé comparativement au "témoin" en ce qui concerne le pouvoir détergent, au cours d'un test classique d'élimination des salissures qui utilise différentes salissures déposées sur divers tissus servant de substrats, le produit de l'invention se montre bien supérieur au témoin en ce qui concerne l'activité d'élimination des salissures (ou pouvoir détergent).

Dans les tests effectués portant sur le pouvoir détergent, on introduit dans une machine à laver automatique contenant 67 litres d'eau à 49 °C, 2 kg environ de vêtements propres et trois lots de cinq tissus d'essai différents. Les premier et deuxième de ces tissus d'essai sont

fournis par Test Fabric Company. Le premier est en "Nylon" sali par du graphite, une huile minérale et un épaississant et le deuxième est en coton sali par du sébum, une matière particulière et du kaolin. Le troisième tissu d'essai est
5 du coton sali par de l'argile de New Jersey et le quatrième tissu est un mélange coton-dacron sali par la même argile. Le cinquième tissu d'essai, identifié par EMPA 101, est en coton et il est sali par un mélange de sébum, de noir de carbone et d'huile d'olive.

10 Après lavage de lots de tissus d'essai, l'un des lots étant lavé dans une machine à laver automatique, dont l'eau de lavage a été chargée de la composition de l'invention à une concentration dans l'eau de lavage de 0,07 %, l'eau de lavage ayant une dureté d'environ 150 ppm en carbonate de calcium équivalent (rapport Ca:Mg de 3:2), et la durée de la phase de lavage du cycle étant d'environ 10 minutes, et l'autre lot, pour lequel on introduit la composition témoin dans l'eau de lavage, étant lavé par la suite dans
15 la même machine, et après les séchages, on mesure les réflexions des lots et on calcule les moyennes concernant chaque tissu d'essai sali. En appliquant différents facteurs qui se sont avérés, par expérience, représentatifs d'une évaluation humaine de la force du pouvoir nettoyant d'un détergent à l'encontre des diverses salissures, on obtient les indices
20 finals d'élimination des salissures pour les compositions détergentes expérimentale et témoin. L'indice d'élimination des salissures pour le produit de l'invention est de 25,3 points supérieur à celui du témoin, ce qui indique une amélioration très importante du pouvoir détergent pour la composition de l'invention.
25
30

Lorsque dans la formulation du produit de l'invention, on utilise d'autres détergents non ioniques tels que Neodol[®] 25-7, Alfonic[®] 1618-65, ou un produit de condensation approprié d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène tel
35 que ceux commercialisés sous la marque de fabrique Pluronic[®], on parvient à des résultats analogues d'amélioration du pou-

voir détergent, comparativement à un témoin duquel on a supprimé le polyacétal-carboxylate. De même, lorsqu'on remplace une partie du tripolyphosphate pentasodique par du pyrophosphate tétrasodique, par exemple jusqu'à 50 %, on obtient
5 des résultats comparables. Il en est également ainsi lorsque le silicate utilisé a un rapport $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ d'environ 1:2. Des modifications portant sur les additifs utilisés, par exemple la suppression de l'enzyme ou son remplacement par une enzyme amylolytique, ou l'addition de proportions rela-
10 tivement faibles de charge inerte, comme NaCl et Na_2SO_4 , ou la présence d'autres adjuvants de détergence tels que les zéolites, donnent les produits conformes à l'invention présentant également le même type décrit d'amélioration comparativement au témoin. Ceci est également vrai lorsqu'il
15 est fait usage de polyacétal-carboxylates différents tels que ceux de potassium, d'ammonium, d'alkyle inférieur et d'alcanolamine ayant 1 à 4 atomes de carbone dans les portions alkyle, lorsque les groupes terminaux utilisés sont autres que ceux que l'on vient de citer, donnés dans la for-
20 mulation précédente, et sont ceux décrits dans le brevet des E.U.A. N° 4 144 226, et lorsque les poids moléculaires moyens en poids calculés du polyacétal-carboxylate sont de 5000 ou d'autres poids entrant dans la plage préférée indiquée de 3500 à 10 000. Naturellement, lorsque des composants moins
25 avantageux sont utilisés, la différence de pouvoir détergent peut ne pas être aussi prononcée.

De façon analogue, on obtient des résultats comparables en effectuant la fabrication du produit par d'autres moyens, dans des conditions différentes, comme précédemment décrit, et en utilisant les composants en proportions
30 différentes également comme précédemment décrit. Par exemple, lorsqu'on modifie la composition de la formulation en faisant varier les proportions des composants de ± 10 , ± 20 et ± 30 %, tout en les maintenant dans les plages indiquées, on
35 obtient des résultats similaires.

EXEMPLE 2

On transforme dix parties de Neodol 25-7 (un produit de condensation de 7 moles d'oxyde d'éthylène et d'une mole d'alcool gras supérieur de 12 à 15 atomes de carbone en moyenne) et dix parties de Builder U, ayant un poids moléculaire moyen en poids calculé d'environ 8000, en une dispersion-solution à l'état liquide par chauffage à environ 92 °C. La poudre d'adjuvant de détergence, ayant des dimensions particulières de 0,037 mm à 0,044 mm, ne se dissout pas dans le détergent non ionique chaud mais s'y disperse convenablement. On applique en pulvérisation la dispersion ainsi préparée à une température élevée comprise entre 45 et 92 °C, de préférence entre 50 et 60 °C, à 50 parties de perles de base (en lit mobile) comprenant 74 % de tripolyphosphate de sodium, 12 % de silicate de sodium ($\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 1:2,4$), 1,7 % d'agent fluorescent d'avivage, 0,1 pour cent de colorant et environ 10 % d'humidité. Le produit résultant s'écoule librement, il ne prend pas en masse et n'est pas collant, et son aspect est excellent. Lorsqu'il est testé comparativement à un témoin duquel a été supprimé "Builder U", on constate qu'il a un pouvoir détergent nettement meilleur.

On peut obtenir des résultats similaires en utilisant d'autres polyphosphates, détergents non ioniques et polyacétal-carboxylates, et en proportions différentes, restant dans les limites des descriptions précédemment indiquées.

Pour améliorer davantage l'aptitude à l'écoulement et les propriétés de non-adhésivité et de non prise en masse si on le désire, on peut saupoudrer sur les perles, après absorption du détergent non ionique et de "Builder U", environ 5 parties de Zéolite 4A finement divisée ou autre zéolite appropriée, ou bien on peut également disperser la zéolite, de dimension particulière analogue à celle de l'adjuvant de détergence, dans le détergent non ionique et l'appliquer aux perles de base avec le détergent non ionique et l'adjuvant de détergence. Si l'on utilise la zéolite (qui peut également être séchée par atomisation avec le polyphosphate), il

s'agit de préférence d'une zéolite A (on préfère en particulier le type 4A) d'une dimension particulière de 0,037 à 0,074 mm, de préférence de 0,037 à 0,044 mm (si elle est dispersée dans le détergent non ionique ou appliquée après-coup),
5 et sa proportion est comprise entre 5 et 40 %, de préférence entre 10 et 20 %, et le rapport zéolite-détergent non ionique est compris entre 1:20 et 1:1. Le rapport de la somme de la zéolite et du polyacétal-carboxylate au détergent non ionique dans cette dispersion est de préférence comprise entre
10 1:10 et 1,2:1.

Lorsqu'une quantité insuffisante de polyacétal-carboxylate est appliquée aux perles de base avec la dispersion dans le détergent non ionique, la proportion complémentaire désirée est ajoutée après-coup, avec ou sans zéolite
15 ajoutée après-coup.

EXEMPLE 3

On répète le mode opératoire de l'Exemple 2, mais on prépare la composition en appliquant "Neodol 25-7", à l'état liquide, à une température de 50 °C, aux perles de base
20 en mouvement en le pulvérisant sur ces perles, après quoi on mélange une poudre finement divisée de "Builder U" (0,037 à 0,074 mm) avec le produit intermédiaire. La poudre adhère à la surface du détergent non ionique et le produit résultant s'écoule librement, n'est pas collant, ne prend pas en masse
25 et ne se sépare pas pendant le stockage. Son pouvoir détergent est essentiellement le même (supérieur), comparé à un témoin, que celui de la composition de l'Exemple 2.

On peut apporter des modifications aux formulations des Exemples 2 et 3, par exemple en utilisant des détergents
30 non ioniques différents, tels que ceux qui ont été décrits précédemment, et des polyacétal-carboxylates d'autres types, précédemment mentionnés. On peut également apporter des modifications aux formulations des perles de base, comme décrit précédemment. Dans tous ces cas, le produit résultant est
35 satisfaisant et a un meilleur pouvoir détergent comparativement à un témoin duquel a été supprimé le composant poly-

acétal-carboxylate. Dans certains cas, par exemple lorsque la proportion de "Builder U" et/ou de détergent non ionique utilisé est suffisamment élevée pour qu'il soit souhaitable d'améliorer l'aptitude à l'écoulement, des agents favorisant l'écoulement (les adjuvants de détergence du type zéolite peuvent jouer ce rôle) peuvent être incorporés dans le produit final, de préférence par mélange avec le "Builder U" et application du mélange aux perles de base, contenant déjà le détergent non ionique déposé à l'état liquide et à température élevée, ou bien par application de l'agent améliorant l'écoulement après absorption par les perles de base de la dispersion détergent non ionique-polyacétal-carboxylate.

Les techniques et appareils de mélange peuvent également être modifiés. Par exemple, au lieu de mélanger pendant vingt minutes selon un procédé discontinu en utilisant un tambour incliné, on peut faire varier le temps de mélange de 5 à 40 minutes, et l'on peut faire appel à d'autres appareils tels que des mélangeurs en V, des lits fluidisés, des mélangeurs Schugi et des mélangeurs Day. Ces modifications donneront encore un produit acceptable ayant les caractéristiques et les propriétés de lavage désirées, et ce, avec une masse volumique apparente désirée comprise entre 0,6 et 0,8 g/ml, comme dans les exemples expérimentaux.

Il va de soi que l'invention n'est pas limitée aux formes de réalisation décrites et qu'elle est susceptible de diverses variantes sans sortir de son cadre.

R E V E N D I C A T I O N S

1 - Composition détergente organique synthétique non ionique en particules renforcée par des adjuvants de détergence, caractérisée en ce qu'elle comprend une proportion à effet détersif d'un détergent organique synthétique non ionique et une proportion à effet renforçateur, en association, d'un adjuvant de détergence du type polyacétal-carboxylate convenant pour le détergent non ionique et d'un adjuvant de détergence du type polyphosphate convenant pour le détergent non ionique.

2 - Composition détergente selon la revendication 1, caractérisée en ce que le détergent non ionique est un produit de condensation d'oxyde d'éthylène et d'un alcool gras supérieur, l'adjuvant de détergence du type polyacétal-carboxylate a un poids moléculaire moyen en poids calculé compris entre 3500 et 10 000, le polyphosphate est le tripolyphosphate de sodium, et les proportions des composants sont de 5 à 35 % de détergent non ionique et de 30 à 95 % pour l'association de l'adjuvant de détergence du type polyacétal-carboxylate et du tripolyphosphate de sodium, le rapport du polyacétal-carboxylate au tripolyphosphate de sodium étant compris entre 1:5 et 2:1, le reste éventuel de la composition étant constitué par une ou plusieurs charges inertes et/ou un ou plusieurs autres adjuvants de détergence et/ou un ou plusieurs autres additifs et/ou de l'humidité.

3 - Composition détergente selon la revendication 2, caractérisée en ce que le détergent non ionique est un produit de condensation de 3 à 20 moles d'oxyde d'éthylène et d'une mole d'alcool gras ayant 10 à 18 atomes de carbone, l'adjuvant de détergence de type polyacétal-carboxylate a un poids moléculaire moyen en poids calculé compris entre 5000 et 9000, et les proportions de composants sont de 10 à 30 % de détergent non ionique, 10 à 40 % de polyacétal-carboxylate et 20 à 75 % de tripolyphosphate de sodium.

4 - Composition détergente selon la revendication 3, caractérisée en ce que le détergent non ionique est un

produit de condensation de 3 à 12 moles d'oxyde d'éthylène et d'une mole d'alcool gras ayant en moyenne 12 à 15 atomes de carbone, le polyacétal-carboxylate est de ceux dans lesquels le carboxylate est le carboxylate de sodium, et les proportions des composants sont de 10 à 22 % de détergent non ionique, 12 à 30 % de polyacétal-carboxylate et 25 à 55 % de tripolyphosphate de sodium.

5 - Composition détergente selon la revendication 4, caractérisée en ce que le détergent non ionique est un produit de condensation de 6 à 8 moles d'oxyde d'éthylène par mole d'alcool gras supérieur, le polyacétal-carboxylate a un poids moléculaire moyen en poids calculé d'environ 8000 et les proportions des composants sont d'environ 16 % de détergent non ionique, environ 18 % de polyacétal-carboxylate, environ 43 % de tripolyphosphate de sodium, environ 7 % de silicate de sodium ayant un rapport $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ d'environ 1:2,4, environ 7 % d'humidité et environ 4 % d'autres additifs.

6 - Procédé de fabrication d'une composition détergente selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste à sécher par atomisation un mélange de mélangeur aqueux du sel adjuvant de détergence de type polyphosphate, à mélanger les perles de base séchées par atomisation résultantes avec le détergent non ionique sous forme liquide à température élevée, de manière que le détergent soit absorbé dans les perles, et à mélanger ces perles contenant le détergent non ionique avec l'adjuvant de détergence de type polyacétal-carboxylate, de manière que ledit adjuvant de détergence soit retenu sur ces perles et à obtenir une composition détergente en particules s'écoulant librement.

7 - Procédé de fabrication d'une composition détergente selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste à dissoudre et/ou disperser l'adjuvant de détergence de type polyacétal-carboxylate dans le détergent non ionique sous forme liquide à température élevée, à sécher par atomisation un mélange de mélangeur aqueux du sel adjuvant de

détergence de type polyphosphate, et à appliquer aux perles sèches par atomisation résultantes la solution ou dispersion de sel adjuvant de détergence du type polyacétal-carboxylate et de détergent non ionique, en mélangeant, de manière que cette solution ou dispersion soit absorbée par les perles de polyphosphate, en produisant une composition détergente en particules s'écoulant librement.

8 - Composition détergente, utile en particulier pour être appliquée à des perles de base d'adjuvant de détergence sèches par atomisation pour fabriquer une composition détergente non ionique renforcée par des adjuvants de détergence, caractérisée en ce qu'elle consiste en une solution et/ou dispersion d'un adjuvant de détergence de type polyacétal-carboxylate dans un détergent non ionique à température élevée et à l'état liquide qui, lorsqu'elle est pulvérisée sur les perles de base d'un sel adjuvant de détergence autre qu'un adjuvant de détergence du type polyacétal-carboxylate, est au moins partiellement absorbé par ces perles pour produire une composition détergente non ionique en particules s'écoulant librement et renforcée par des adjuvants de détergence.

9 - Composition détergente selon la revendication 8, caractérisée en ce que le détergent non ionique est un produit de condensation d'oxyde d'éthylène et d'un alcool gras supérieur et l'adjuvant de détergence de type polyacétal-carboxylate a un poids moléculaire moyen en poids calculé compris entre 3500 et 10 000, le détergent non ionique est à une température comprise entre 45 et 95 °C, le polyacétal-carboxylate présente des dimensions particulières dont la quasi-totalité ne sont pas supérieures à 0,074 mm, ces particules sont au moins partiellement dispersées dans le détergent non ionique à l'état liquide, et le rapport de polyacétal-carboxylate au détergent non ionique est de 1:20 à 3:2.

10 - Composition détergente selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend un adjuvant de déter-

gence de type zéolite convenant pour le détergent non ionique.

5 11 - Composition détergente selon la revendication 3, caractérisée en ce qu'elle comprend 5 à 40 % de Zéolite A

10 12 - Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer de la zéolite finement divisée au produit résultant, de façon à recouvrir l'adjuvant de détergence de type carboxylate et le détergent non ionique, afin d'améliorer les caractéristiques de libre écoulement du produit.

15 13 - Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer de la zéolite finement divisée au produit résultant, de façon à recouvrir l'adjuvant de détergence de type carboxylate et le détergent non ionique, afin d'améliorer les caractéristiques de libre écoulement du produit.

20 14 - Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que les particules de zéolite finement divisées sont dispersées dans le détergent non ionique avec l'adjuvant de détergence de type polyacétal-carboxylate et sont appliquées aux perles séchées par atomisation avec ce détergent et cet adjuvant de détergence.

25 15 - Composition détergente selon la revendication 8, caractérisée en ce qu'elle comprend, en dispersion, des particules de zéolite.

30 16 - Composition détergente selon la revendication 9, caractérisée en ce qu'elle comprend des particules de zéolite en dispersion et en ce que le rapport de zéolite au détergent non ionique est compris entre 1:20 et 1:1, le rapport du contenu total en polyacétal-carboxylate et zéolite au détergent non ionique ne dépassant pas 1,2:1.